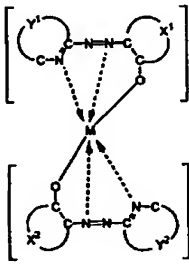
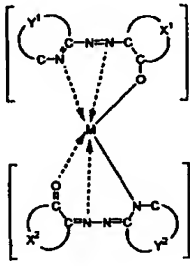
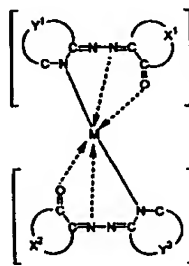
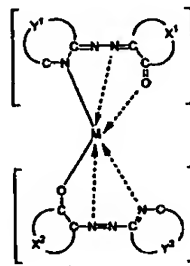




PCT

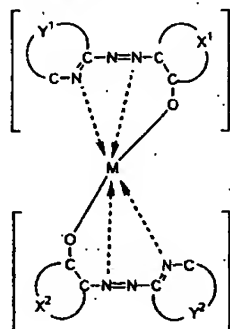
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C07D 213/76, 239/47, 277/50, G11B 7/24 // C07F 1/08, 3/06, 15/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/55136</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月21日(21.09.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01526</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月14日(14.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/70187 1999年3月16日(16.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP) 山田化学工業株式会社 (YAMADA CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒601-8105 京都府京都市南区上烏羽上調子町1番地1 Kyoto, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 戸崎善博(TOSAKI, Yoshihiro)[JP/JP] 〒567-0834 大阪府茨木市学園南町20-2-4 Osaka, (JP) 保阪富治(HOSAKA, Tomiharu)[JP/JP] 〒614-8031 京都府八幡市八幡小西34-7 Kyoto, (JP)</p>		<p>国枝敏明(KUNIEDA, Toshiaki)[JP/JP] 〒562-0042 大阪府箕面市百楽荘4-2-10 Osaka, (JP) 谷口正俊(TANIGUCHI, Masatoshi)[JP/JP] 〒602-8032 京都府京都市上京区西洞院丸太町上ル夷川町 380-302 Kyoto, (JP) 小林敦子(KOBAYASHI, Noriko)[JP/JP] 〒612-8136 京都府京都市伏見区向島四ツ谷池14-8-6-1-814 Kyoto, (JP) 長谷知行(HASE, Tomoyuki)[JP/JP] 〒612-8136 京都府京都市伏見区向島四ツ谷池14-8-6-1-1106 Kyoto, (JP) (74) 代理人 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: METAL-CONTAINING AZO COMPOUNDS AND OPTICAL RECORDING MEDIA</p> <p>(54)発明の名称 含金属アゾ系化合物および光記録媒体</p> <p>(57) Abstract Metal-containing azo compounds represented by at least one of the general formulae (a1), (a2), (a3) and (a4) and being useful in forming recording layers of optical recording media; and optical recording media which have recording layers containing the compounds, wherein M is a divalent metal; X¹ and X² are each a residue forming a mono- or poly-cyclic aromatic ring; and Y¹ and Y² are each a residue forming a nitrogenous heteroaromatic ring, with the proviso that in at least either of the combination of X¹ and X² and that of Y¹ and Y², both residues are different from each other.</p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(a1)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(a2)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(a3)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(a4)</p> </div> </div>		

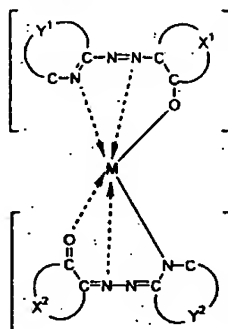
(57)要約

光記録媒体の記録層に施した、一般式：

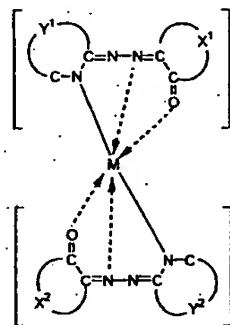
式 (a1)



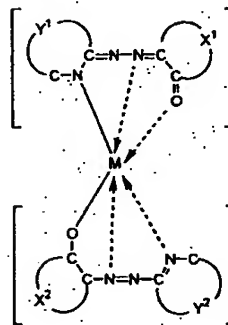
式 (a2)



式 (a3)



式 (a4)



(式中、Mは2価の金属、X¹およびX²は単環式または多環式の芳香環を形成す

る残基、Y¹およびY²は窒素含有複素芳香環を形成する残基であり、かつ、X¹

とX²およびY¹とY²の組合せのうち、少なくとも一組は相互に異なる。)

から選択される少なくとも一つの式により表される含金属アゾ系化合物、ならび

にこの含金属アゾ系化合物を含んで成る記録層を含む光記録媒体を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

含金属アゾ系化合物および光記録媒体

5 技術分野

本発明は、新規な含金属アゾ系化合物、ならびに当該化合物を適用したテープ、ディスク、カード等光によって情報を記録する光記録媒体、特にディスクの形態をなすコンパクトディスク（以下、CDとも呼ぶ）、デジタルビデオディスク（以下、DVDとも呼ぶ）のような光記録媒体に関するものである。

10

背景技術

近年、CDが普及しそれに伴ってCD規格に対応した追記型の光ディスク（以下、CD-Rとも呼ぶ）が開発され使用されるようになってきた。CD-Rは、通常片面に螺旋状の溝をもつ透明樹脂基板を用い、この上に有機系色素溶液をスピ

15 ピンコーターで塗布した後に乾燥させて記録層を形成し、更に、その上に金のスパッタ等により形成した反射層、紫外線硬化樹脂をスピンコーター等で塗布して硬化させて形成した保護層を設けて構成されている（以下、基板状に有機系色素溶液を塗布して光吸収層を形成した光記録媒体を塗布型と言う）。

CD-Rへの記録は、780nmのレーザーを基板側から記録層へ照射することにより有機系色素を変化、例えば分解させることにより、および／またはそれ

20 による記録層の緩衝構造の変化を利用して情報に応じたピットを形成することにより行われている。CD-Rに記録された情報の再生は、そのピットからの反射光量の変化を検出することにより行われている。CD-Rライター等でCD-Rに情報を記録する時は、ピックアップヘッドを基板の溝に沿って回転制御するサーボ特性が重要である。このためCD-Rとしては、トラッキングエラー信号が

25 安定して得られることが必要となる。

トラッキングエラー信号は、特に基板溝部と溝間の記録層の段差に大きく影響を受ける。従って、上記塗布型のCD-Rに於いてはトラッキングエラー信号を確保するために、次のことが行われている。基板上に記録層を形成する時、有機

系色素溶液を塗布すると、溶液は基板の溝に優先的に入る。このため、記録層の厚さとトラッキングエラー信号を確保するために、溝を深くした基板が用いられている。しかし、基板の溝が深くなると、基板成形時に溶融樹脂の温度や流動性の影響で基板の内周部から外周部にかけて溝が浅くなる等、半径方向で傾斜ができ易くなる。更に、有機系色素溶液塗布時に溶剤の蒸発による溶液の粘度上昇によって、基板半径方向で記録層の厚さに傾斜ができ易くなる。

従って、有機系色素溶液に用いる溶剤の種類、有機系色素溶液の粘度、スピナーの回転制御、製造時の周囲環境条件等の塗布条件ならびに乾燥条件等を微妙に調整して記録層を形成し、トラッキングエラー信号の基板半径方向変化を抑えてトラッキングエラー信号の必要なレベルを確保しようとしている。

最近では、情報の更なる高密度化の方向を目指し、レーザーの波長を650nm前後としたDVDが開発されている。DVDは、CDと同様に成形機で厚さ0.6mmの基板にトラックピッチ0.74 μ m、最短ピット長0.40 μ mのピットを形成してその上に反射層を設け、更にディスクとしての強度を確保するため紫外線硬化樹脂等の接着材によりもう1枚の厚さ0.6mmの樹脂基板と貼り合わせて製造されている。DVDもまたCD-Rと同様に、追記が可能なDVD-Rも開発されつつある。

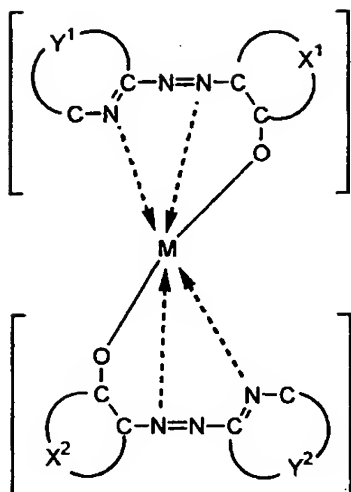
DVD-Rは、DVDとの互換性を考えると、CD-Rの1/2以下という狭いトラックピッチで、且つ、それに伴って幅の狭い溝をもつ基板を用いて情報に応じたピットを形成することが必要となる。この時、基板のトラックピッチや溝幅が狭くなっていくと、溝が深い基板では半径方向に対し溝深さの傾斜が更に大きくなり、従来から行われている有機系色素溶液の塗布条件および乾燥条件等の調整では必要なトラッキングエラー信号を確保することが非常に困難となる。

発明の開示

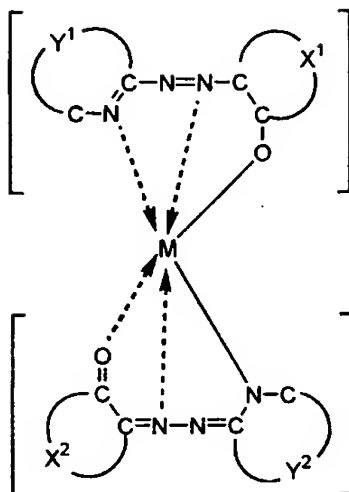
本発明は、上述のような問題点を考慮した上で、光記録媒体の記録層に適した含金属アゾ系化合物、ならびに当該化合物を適用してより適正なトラッキングエラー信号を確保して情報の高度化にも対応でき、かつ用途等に応じて種々の特性を有し得る改善された追記型の光記録媒体を提供することを目的とする。

本発明は、一般式 (a 1)、(a 2)、(a 3) および (a 4) :

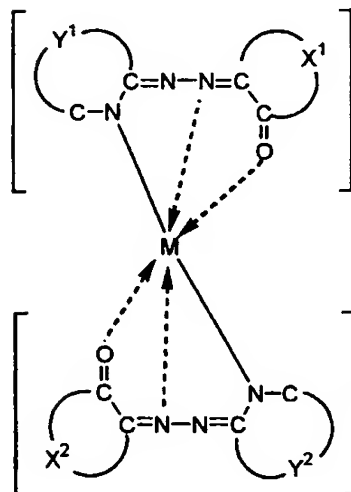
式 (a1)



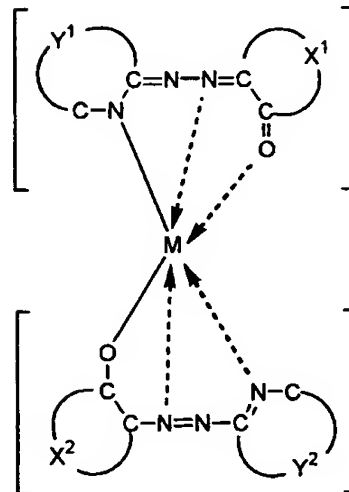
式 (a2)



式 (a3)



式 (a4)



- 5 (式中、Mは、2価の金属であり、X¹およびX²は、その両側で隣接する炭素原子と一緒に単環式または多環式の芳香環を形成する置換または非置換の残基であり、Y¹およびY²は、その両側で隣接する炭素原子および窒素原子と一緒に窒素

含有複素芳香環を形成する置換または非置換の残基であり、これらの残基が置換基を有する場合、その置換基は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、置換および非置換のアルキル基、置換および非置換のアルコキシル基、置換および非置換のアルキルチオ基、置換および非置換のアリール基、置換および非置換のアリールオキシ基、置換および非置換のアリールチオ基、ニトロ基ならびに置換および非置換のアミノ基から成る群から選択される基であり、かつ、 X^1 と X^2 および Y^1 と Y^2 の組合せのうち、少なくとも一組は相互に異なる。）

から選択される少なくとも一つの式により表される含金属アゾ系化合物、ならびに、基板上に、レーザー光による情報の書き込みおよび／または読み取りが可能な記録層が形成された光記録媒体であって、記録層が、上記含金属アゾ系化合物を含んで成る光記録媒体を提供する。

上記（a 1）、（a 2）、（a 3）および（a 4）の少なくとも一つの式により表される本発明の含金属アゾ系化合物は、異なる2つのアゾ系化合物配位子が2価の金属Mに結合していることを特徴とする。このような含金属アゾ系化合物を光記録媒体の記録層として用いた場合には、金属に結合している各アゾ系化合物配位子に基づく性質の双方が適度に媒体上に顕現することとなり、総合的な性能が特に優れた光記録媒体を製造できることを見出した。以下、本発明を詳しく説明する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の光記録媒体の模式的断面図である。

図2は、実施例4で得られた含金属アゾ系化合物の赤外吸収スペクトルを表す図である。

図3は、実施例15で得られた含金属アゾ系化合物の赤外吸収スペクトルを表す図である。

図4は、実施例17で得られた含金属アゾ系化合物の赤外吸収スペクトルを表す図である。

図5は、実施例19で得られた含金属アゾ系化合物の赤外吸収スペクトルを表す図である。

図6は、実施例22で得られた含金属アゾ系化合物の赤外吸収スペクトルを表す図である。

図7は、実施例26で得られた含金属アゾ系化合物の赤外吸収スペクトルを表す図である。

5 なお、図1において、参照番号は以下の要素を表す：

1：基板、2：記録層、3：反射層、4：接着層、5：基板、6：溝。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明の含金属アゾ系化合物は、2つの異なるアゾ系化合物配位子が2価の金属に結合して成るものである。すなわち、上記(a1)、(a2)、(a3)または(a4)で表される化学式において、 X^1 と X^2 および Y^1 と Y^2 の組合せのうち、少なくとも一組は相互に異なる。ここで、(a1)、(a2)、(a3)または(a4)の化学式中、化学分野において一般的に用いられるように、実線は共有結合を、点線で表された矢印はそのような結合より弱い結合である配位結合を示している。また、(a1)、(a2)、(a3)および(a4)の化学式は、
15 本発明の含金属アゾ系化合物の互変異性を示したものであり、以下の説明においては簡単のため、(a1)に相当する含金属アゾ系化合物のみに関連して説明する場合があるが、これは(a2)～(a4)に対応するものにも当て嵌まる。以下、本発明の含金属アゾ系化合物を構成する、金属M、残基 X^1 および X^2 ならびに残基 Y^1 および Y^2 について説明する。
20

上記含金属アゾ系化合物において、金属Mは、2価の金属であれば特に限定されるものではなく、例えば亜鉛、ニッケル、銅、マンガン、鉄、コバルト、パラジウム、白金、スズ、マグネシウムであってよく、特に亜鉛、ニッケル、銅などが好ましい。

25 残基 X^1 および X^2 は隣接する炭素原子と共に単環式芳香環または多環式芳香環を形成する。残基 X^1 および X^2 は、具体的には、ベンゼン環、フェンナントレン環またはナフタレン環を形成するのが好ましい。また、残基 Y^1 および Y^2 は、隣接する炭素原子および窒素原子と共に窒素含有複素芳香環を形成し、具体的には、ピリジン環、ヒリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、チアゾール環またはペ

ンゾチアゾール環を形成するのが好ましい。

また、残基 X^1 、 X^2 、 Y^1 および Y^2 から選択される一もしくは複数の残基が（水素原子に代えて）置換基を有する場合、その置換基は、ハロゲン原子、置換および非置換のアルキル基、置換および非置換のアルコキシル基、置換および非置換のアルキルチオ基、置換および非置換のアリール基、置換および非置換のアリールオキシル基、置換および非置換のアリールチオ基、ニトロ基ならびに置換および非置換のアミノ基から成る群から選択される基であることが好ましい。

また、置換基が炭素を有する場合は、炭素数は1～15、好ましくは1～9、より好ましくは1～5、最も好ましくは1～3である。置換基は、例えば以下のようないものである。

(1) ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素であってよい。

(2) 置換または非置換のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基またはペンタフルオロプロピル基等であってよく、直鎖あるいは分岐状であってよい。

(3) 置換または非置換のアルコキシル基も、同様に、直鎖あるいは分岐状であってよく、メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、ブトキシル基、ペンチルオキシル基、トリフルオロメトキシル基、トリフルオロエトキシル基、ペンタフルオロプロポキシル基もしくはビス（トリフルオロメチル）プロポキシル基等であってよい。

(4) 置換または非置換のアルキルチオ基も、同様に、直鎖あるいは分岐状であってよく、メチルチオ基、エチルチオ基もしくはtert-ブチルチオ基等であってよい。

(5) 置換または非置換のアリール基は、フェニル基、ナフチル基もしくはピロール基等であってよい。

(6) アリールオキシル基はフェノキシル基等であってよい。

(7) 置換または非置換のアミノ基は、アミノ基、ジエチルアミノ基等であってよい。

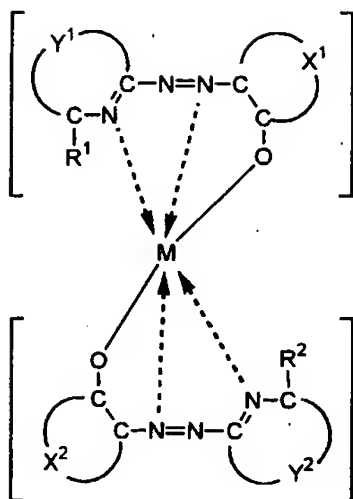
本発明の含金属アゾ系化合物は、 X^1 と X^2 および Y^1 と Y^2 の組合せのうち、少

なくとも一組が相互に異なるもの、すなわち、異なる2つのアゾ系化合物配位子が2価の金属に結合しているものである。従って、 X^1 と X^2 のみが相互に異なり、その他の部分については、まったく同じ構造を有するものも、本発明の含金属アゾ系化合物に含まれる。

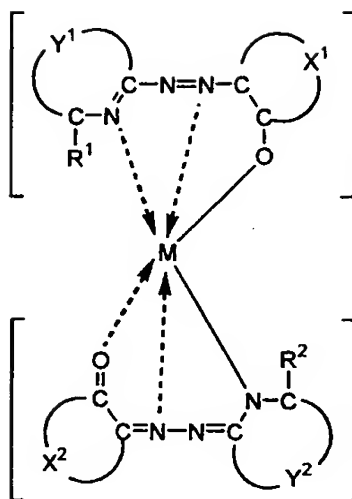
- 5 X^1 と X^2 が「相互に異なる場合」には、両者が全く異なる構造を有する場合（例えばナフタレン環とベンゼン環）のほか、両者が同じ基本骨格（例えばナフタレン環）を有し、置換基の種類のみが異なる場合、もしくは置換基の種類は同じだが置換基の位置のみが異なる場合等が含まれる。すなわち、 X^1 と X^2 が「相互に異なる場合」として、基と基（残基および残基に結合している置換基を含む）、残基に結合している置換基と原子、あるいは残基に結合している原子と原子の組合せが異なる場合を想定できる。これらのことは、 Y^1 と Y^2 の関係にも当て嵌まる。
- 10

- 本発明においては、一般式 (a 1) ~ (a 4) において、残基 Y^1 および Y^2 に隣接し、アゾ基に結合していない炭素原子（即ち、隣接する2つの炭素原子のうち、アゾ基に結合する炭素原子に隣接する窒素原子に結合する炭素原子）に、置換基である基 R^1 および R^2 が結合していることが望ましい。すなわち、下記一般式 (a 1') ~ (a 4') :
- 15

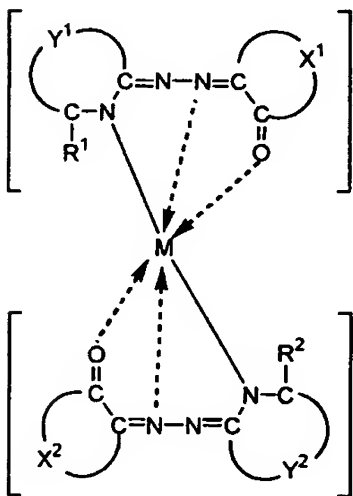
式 (a1')



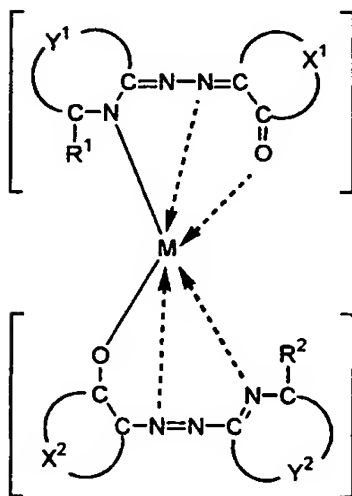
式 (a2')



式 (a3')



式 (a4')



で示される化合物であることが好ましい。

基 R^1 および R^2 は、水素原子、置換および非置換のアルキル基、置換および非置換のアルコキシ基、置換および非置換のアルキルチオ基、置換および非置換のアリール基、置換および非置換のアリールオキシ基、ならびに置換および非置換のアリールチオ基から成る群から選択される基である。本発明において好ましい基 R^1 および R^2 は、炭素数が 1～9 のアルキル基、より好ましい基 R^1 およ

び R^2 は炭素数が1～5のアルキル基、もつとも好ましい基 R^1 および R^2 は炭素数が1～3のアルキル基である。基 R^1 および R^2 は直鎖状であっても、分岐状であってもよい。好ましい基 R^1 および R^2 は、具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、ブトキシル基、ペンチルオキシル基、アリールオキシル基（例えばフェノキシル基）、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基またはアリールチオ基（例えばフェニルチオ基）、フェニル基であり、基 R^1 および R^2 は置換基を有しても有さなくてもよい。

また、基 R^1 および/または R^2 が置換基を有する場合、その好ましい態様として、例えば、フルオロメチル基（例えばトリフルオロメチル基）、フルオロエチル基（例えばトリフルオロエチル基）、フルオロプロピル基（例えばペンタフルオロプロピル基）、またはフルオロメトキシル基（例えばトリフルオロメトキシル基）、フルオロエトキシル基（例えばトリフルオロエトキシル基）、フルオロプロポキシル基（例えばビス（トリフルオロメチル）プロポキシル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシル基）、フルオロメチルフェノキシル基（例えば4-トリフルオロメチルフェノキシル基）等が挙げられる。

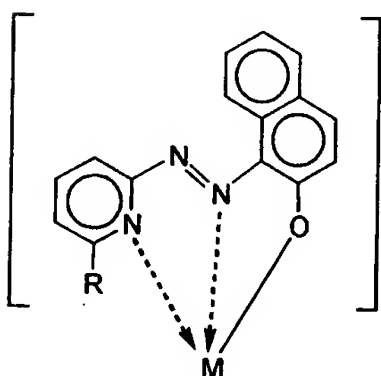
本発明においては、 R^1 もしくは R^2 のいずれか一方が水素原子であってもよく、また、 R^1 および R^2 がともに水素原子であってもよい。

なお、一般式 (a 1') ~ (a 4') で示される化合物においては、残基 Y^1 および Y^2 は、隣接する炭素原子および窒素原子と共に、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環またはチアゾール環を形成するのが好ましい。また、例えば、残基 Y^1 のみが隣接する炭素原子と共にベンゾチアゾール環を形成して基 R^1 を有さず、残基 Y^2 のみが基 R^2 を有する化合物であってもよい。

一般式 (a 1) ~ (a 4) で示される含金属アゾ系化合物が所定の位置に基 R^1 および R^2 を有する場合も、その化合物は先に述べたように異なる2つのアゾ系化合物配位子が2価の金属に結合しているものであることが必要である。すなわち、基 R^1 および R^2 を有する場合には、 X^1 と X^2 、 Y^1 と Y^2 および R^1 と R^2 の組合せのうち少なくとも一組は相互に異なることが必要である。「相互に異なる」という言葉の意味するところは、先に X^1 と X^2 を例として説明したとおりである。

本発明の含金属アゾ系化合物をより具体的に説明するために、金属に結合するアゾ系化合物配位子の例をいくつか挙げる。以下の説明において、 X^1 および X^2 を総称するために X を使用し、 Y^1 および Y^2 を総称するために Y を使用し、 R^1 および R^2 を総称するために R を使用する。また、理解を容易にするため、いずれの配位子も金属 M に結合した状態で示す。

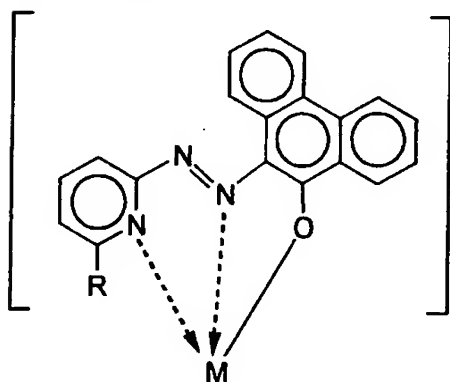
第一の好ましいアゾ系化合物配位子は、残基 X が隣接する炭素原子と共にナフトレン環を形成し、また、残基 Y が隣接する炭素原子および窒素原子と共にピリジン環を構成し、かつ残基 Y に隣接する炭素原子に置換基 R が結合している、式 (b) :



(b)

で示される 1-(6-置換-2-ピリジルアゾ)-2-ナフトラトである。

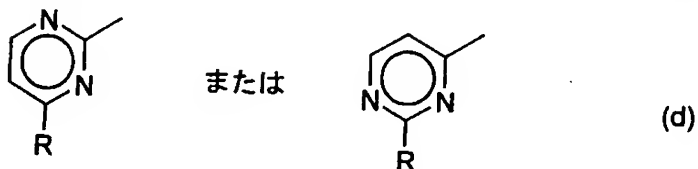
第二の好ましいアゾ系化合物配位子は、残基 X が隣接する炭素原子と共にフェナントレン環を形成し、また、残基 Y が隣接する炭素原子および窒素原子と共にピリジン環 (またはピリジル基) を構成し、かつ残基 Y に隣接する炭素原子に置換基 R が結合している、式 (c) :



(c)

で示される 10 - (6 - 置換 - 2 - ピリジルアゾ) - 9 - フェナントロラトである。

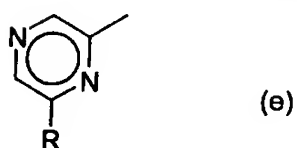
更に、式 (b) または式 (c) において、ピリジル基に代えて、式 (d) :



5

で表されるピリミジニル基 (もしくはピリミジン環) を有していてもよい。

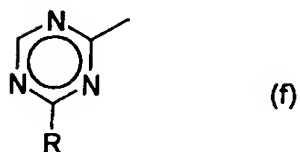
また、式 (b) または式 (c) において、ピリジル基に代えて、式 (e) :



10

で表されるピラジニル基 (またはピラジン環) を有してもよい。

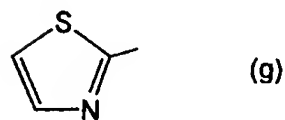
また、式 (b) または式 (c) において、ピリジル基に代えて、式 (f) :



で表されるトリアジニル基 (またはトリアジン環) を有してもよい。

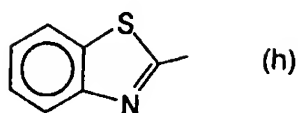
15

また、式 (b) または式 (c) において、ピリジル基に代えて、式 (g) :



で表されるチアゾニル基 (またはチアゾール環) を有してもよい。

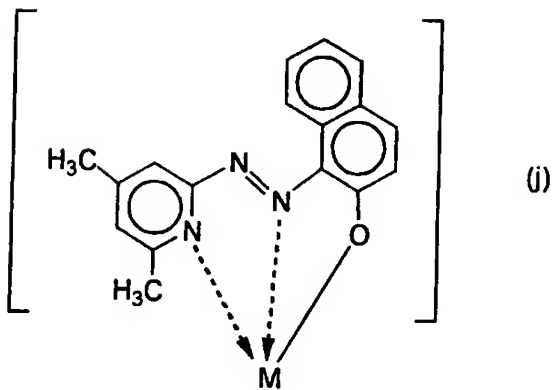
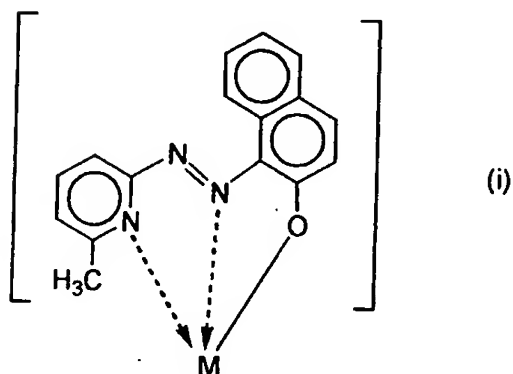
また、式 (b) または式 (c) において、ピリジル基に代えて、式 (h) :

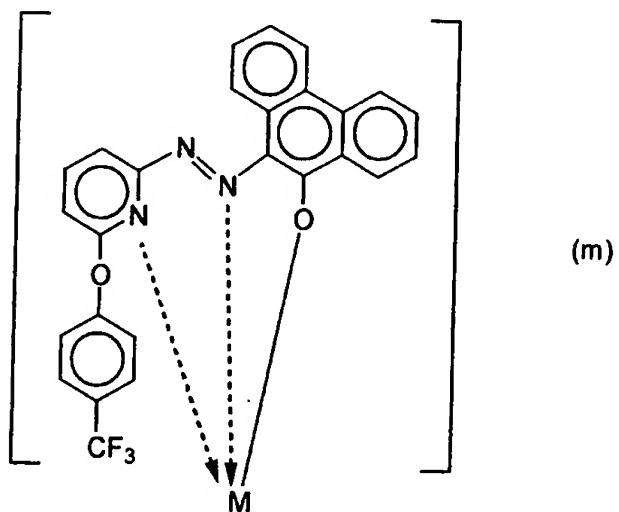
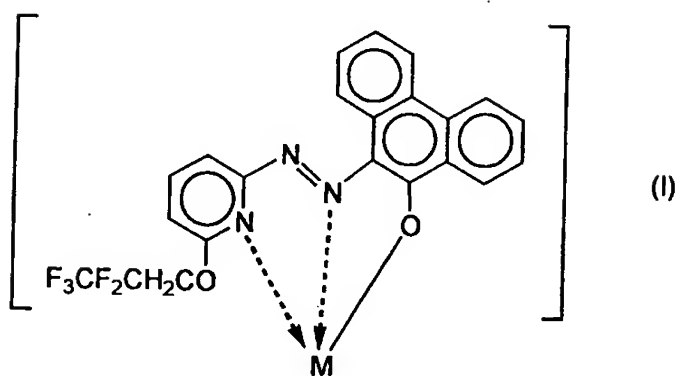
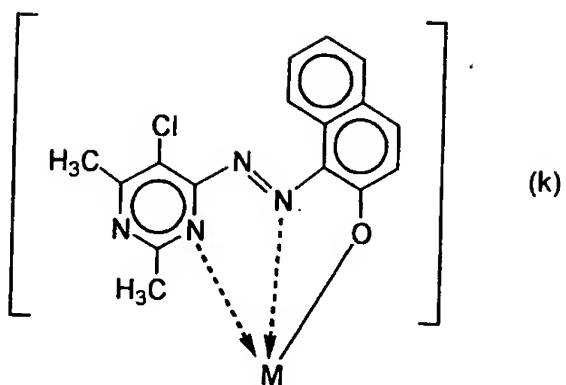


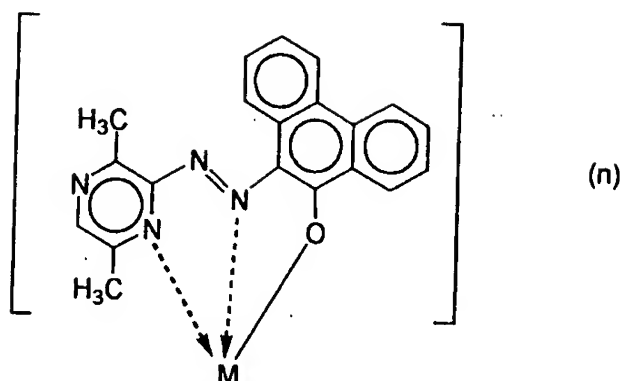
で表されるベンゾチアゾニル基（またはベンゾチアゾール環）を有してもよい。
 この場合、ベンゾチアゾニル基の構造上、窒素原子に隣接する炭素原子に置換基
 は結合することができない。

尚、残基Xに隣接する炭素原子に結合する酸素に代えて、硫黄原子を有しても
 よい。即ち、フェナントレン環またはナフタレン環はチオフェナントレン環また
 はチオナフタレン環であってもよい。

より具体的には、以下のような式：(i)～(n)のアゾ系化合物配位子を金
 属に結合させることができる：







本発明の含金属アゾ系化合物は、例えば、上記式 (i) ~ (n) で表されるアゾ系化合物配位子から、異なるものが2種選ばれて2価の金属に結合しているものである。配位子たるアゾ系化合物は、公知の方法、例えば、カップリング反応、あるいは置換ヒドラジンの酸化によって合成できる。本発明の含金属アゾ系化合物は、例えば、配位子を形成するアゾ系化合物として1-(6-置換-2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールと、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールを選択し、これらと金属塩とを適当な溶媒中で加熱しながら反応させることにより合成できる。金属塩として、例えば、酢酸塩、塩化物あるいは炭酸塩等を用いることができ、溶媒として、例えば、メタノールまたはメタノール-ジオキサン混合溶媒等を用いることができる。好ましい金属塩は酢酸塩である。2種類のアゾ系化合物および金属塩は、等モルずつ混合すればよいが、場合によっては、アゾ系化合物の一方のモル比を2倍にする必要がある。

次に本発明の含金属アゾ系化合物を用いた本発明の光記録媒体について説明する。

本発明の光記録媒体は、基板上に、少なくとも記録層、反射層および保護層を順次形成して成るものであってよい。本発明の光記録媒体は、上記一般式 (a 1)、(a 2)、(a 3) および (a 4) から選択される少なくとも1つの式により表される含金属アゾ系化合物を、記録層を形成する色素として含んで成る。この条件を満たす限りにおいて、式 (a 1)、(a 2)、(a 3) および (a 4) から選択される少なくとも一つの式により表される化合物を2種以上含んでもよい。

また、本発明の光記録媒体は、その記録層に本発明の含金属アゾ系化合物以外の成分を含んでいてもよい。記録層は、例えば、 X^1 と X^2 、 Y^1 と Y^2 および R^1 と R^2 が相互に同一のもの、すなわち同一のアゾ系化合物配位子が2つ結合した含金属アゾ系化合物を含んでもよく、あるいは色素として用いられる他の公知の成分および/または記録層の性質を向上させる成分（例えば耐光性向上剤、安定剤）を少なくとも1種含んでよい。

本発明の光記録媒体において、記録層を形成する含金属アゾ系化合物は、従来からCDまたはDVDの製造に実施されているいずれの方法（湿式法または乾式法）によって基板に適用してもよい。湿式法を使用する場合、含金属アゾ系化合物を溶解する溶剤として、例えばフッ素化アルコール（例えば1, 1, 3-トリヒドロテトラフルオロプロパノール、ダイキン工業社からフッ素アルコールN1として市販）、セロソルブ系溶剤（例えばエチルセロソルブ）などに溶解して使用できる。湿式法自体は、周知であり、例えば従来から用いられている方法（例えばスピンコート法）を使用することができるので、これ以上の説明は不要である。

また、乾式法を使用する場合、真空蒸着法を使用するのが特に好ましい。これは、 10^{-3} Torr以下の高真空下で、色素を加熱して、色素を熔融して蒸発させ、または直接昇華させ、蒸発した色素を基板で凝縮させることによって基板に薄膜（即ち、記録層）を形成する方法である。真空蒸着により記録層を形成すると、蒸発源より蒸発または昇華した有機系色素は基板全面で基板の溝に沿って均一に成膜される。

その結果、基板溝部と溝間の記録層の段差は基板の本来の溝深さで決まり、トラッキングエラー信号は基板の溝深さで調整することが可能となる。以下、基板上に色素を真空蒸着して記録層を形成した光記録媒体を蒸着型と呼ぶ。従って、蒸着型では、塗布型の光記録媒体と同じレベルのトラッキングエラー信号を、基板の溝を浅くしても十分に得ることができる。基板の溝を浅くすることができれば、基板成形時に発生する半径方向における溝深さの傾斜や、有機系色素溶液塗布時の溶液粘度の変化に起因する半径方向における記録層の厚さの傾斜等が殆どなくなる。このように、記録層を真空蒸着により形成すると基板全面で変化が小さ

く安定した特性が得られるという追加の利点がある。

このような蒸着法も、既知であるため、これ以上の詳細な説明は不要である。詳細は、例えばフタロシアニン系色素を基板に蒸着させる方法を開示した特開昭54-164627号公報を参照でき、この引用により、この特許公報の開示事項は本明細書の一部分を構成する。

従来のCD-Rの記録層には、シアニン系の有機系色素が用いられている。これらの色素は、DVDのようにレーザーの波長が短くなっても分子中央のメチン鎖の長さ、あるいは末端の芳香環や複素環の種類やそれらに結合する置換基等を調整することにより対応することが可能である。しかし、これらの多くは対イオンを持っているため真空蒸着すると分解してしまいこのままでは使用できない。つまり真空蒸着には、対イオンを持たない色素が適しており、特に本発明の光記録媒体に使用するような対イオンを持たない含金属アゾ系化合物が適している。

含金属アゾ系化合物の蒸着について検討を重ねた結果、本発明の含金属アゾ系化合物の 10^{-3} Torr以下の低圧（高真空）での昇華または蒸発開始温度が $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ にあることが判明した。尚、本明細書において、昇華または蒸発開始温度とは、蒸発させる化合物が入った蒸発源（蒸発容器）を 10^{-3} Torr以下の低圧（高真空）下で徐々に加熱し、水晶振動子型の膜厚モニターを用いて測定される蒸発レートが 1 \AA/s になる条件下で、熱電対等よりなる温度モニターを用いて測定される蒸発源の温度を意味する。

本発明の光記録媒体の製造において、蒸着に適した化合物としては、例えば、分解温度が $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 程度であるのが好ましい。含金属アゾ系化合物に於いて、分解温度が 300°C より低くなると、昇華または蒸発開始温度との差が小さくなるため、分解し易くなり成膜性が悪くなる。また、 500°C より高くなると、分解温度が高くなって記録パワーが高くなる等、光記録媒体としての特性を損ねる。従って、蒸着型に用いられる含金属アゾ系化合物の分解温度は、一般的に $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ が適する。本発明にて使用する含金属アゾ系化合物の分解温度は、この範囲内に含まれる。なお、本明細書において分解温度とは、示差走査熱量測定（DSC）法によって測定される温度であって、1気圧の不活性ガス中にて試料を定速で昇温加熱したときに、化合物が化学的に分解を始める温度、す

なわち発熱ピークが出現する温度を意味する。

また、生産性の観点から、含金属アゾ系化合物の昇華または蒸発レートは、光記録層の厚さ成長速度として $200 \text{ \AA}/\text{分}$ 以上であることが好ましい。本明細書において昇華または蒸発レートとは、 10^{-3} Torr 以下の高真空中で蒸発源を昇温速度 $40^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱して 0.1 g の色素を蒸発させたときに形成される膜の厚みの変化を水晶振動子型等の膜厚モニターを用いて測定し、1分あたりの成膜量が最大値になったときのその値を意味する。

一般に生産性を考慮すれば、記録層を形成する色素を蒸着させる速度、すなわち成膜レートは約 $1000 \text{ \AA}/\text{分}$ 以上にすることが望ましく、そのためには含金属アゾ系化合物を加熱して高温にする必要がある。従って、化合物の昇華または蒸発レートが小さい場合、成膜レートを大きくするにはかなり加熱する必要がある。その結果、含金属アゾ系化合物の加熱温度が分解温度に近づいて含金属アゾ系化合物の変質が始まり易くなるという不都合が生じる。含金属アゾ系化合物が変質すると、短いピットの信号が特に記録・再生しにくくなり分解能（最短ピットからの再生出力／最長ピットからの再生出力）が低下する等、光記録媒体としての特性が損なわれる。従って、本発明で使用する含金属アゾ系化合物はある程度昇華または蒸発しやすいものであることが望ましい。

本発明で用いる含金属アゾ系化合物を蒸着させる際の加熱温度、すなわち昇華または蒸発温度は、その分解温度よりも $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 低い温度に設定することが好ましい。特に、含金属アゾ系化合物の昇華または蒸発レートが $200 \text{ \AA}/\text{分}$ 以上である場合、加熱温度を上記のように設定しても十分な成膜レート（成膜速度）が達成され得るので、効率良く光記録媒体を製造することが可能になる。

一般に成膜速度は $200 \sim 4000 \text{ \AA}/\text{分}$ が適している。この速度は、操作圧力、加熱温度および加熱量等の操作条件を適宜変更することにより達成されるが、色素が変質または分解しないように注意する必要がある。

本発明の光記録媒体において、記録層の厚さを $40 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲とするのが一般的に好ましい。記録層の厚さが 40 nm より薄くなると、出力が一般的に小さくなり、また、 300 nm より厚くなると、一般的に反射率が低下する等、光記録媒体としての特性が損なわれる。

また、本発明の光記録媒体において、反射層の厚さを30～200nmの範囲とするのが一般的に好ましい。反射層の厚さが30nmより薄くなると、反射率が一般的に低下し、また、200nmより厚くなっても反射率は飽和してコストや生産性において不利となる。

- 5 更に、本発明の光記録媒体において、基板は螺旋状の溝を有するが、その溝幅(μm)とトラックピッチ(TP)(μm)との比、および記録に使用するレーザーの波長を λ (nm)、基板の屈折率を n とした時の溝深さ(nm)はそれぞれ次の範囲とするのが一般的に好ましい：

$$0.25 \leq \text{溝幅} / \text{TP} \leq 0.45$$

10 $0.2\lambda / (4n) \leq \text{溝深さ} \leq 0.8\lambda / (4n)$

- 溝幅/TPが0.25より小さくなると、トラッキングエラー信号が一般的に小さくなり、逆に、0.45より大きくなると、ラジアルコントラストが一般的に小さくなる等、光記録媒体としての特性を損ねる。また、溝深さが $0.2\lambda / (4n)$ より小さくなると、トラッキングエラー信号が一般的に小さくなり、 $0.8\lambda / (4n)$ より大きくなると、反射率が一般的に低くなる等、光記録媒体としての特性が損なわれる。尚、TP、溝幅および溝深さは当該分野において通常用いられる意味において使用している。
- 15

以下に、本発明の実施の形態の光記録媒体を図1に基づいて詳述する。

- 図1は、本発明の光記録媒体の断面の一部分を拡大した模式図である。基板
- 20 (1)は、ポリカーボネート等の透明樹脂よりなる基板であり、一面に螺旋状の溝(6)が設けられている。この基板(1)の溝が設けられている面上には、含金属アゾ系化合物を含む記録層(2)、金等より成る反射層(3)が順次設けられ、その上に紫外線硬化樹脂等よりなる保護層を形成してもよく、あるいは必要に応じて紫外線硬化樹脂等よりなる接着層(4)によりポリカーボネートより成る基板(5)を接着してよい。
- 25

基板(1)はレーザー光に対して透明であるもの、すなわちレーザー光を透過させるものが好ましく、ガラスまたはプラスチック製であってよい。例えば、基板は、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂またはポリカーボネート樹脂、あるいはこれらと同等の光学および機械的特性を有するもので形成さ

れる。基板は、単板でも複合物であつてもよく、複合物の場合、積層して張り合わせたものであつてよい。更に、基板（５）は、基板（１）と同じ材料を使用して形成してよく、あるいは光記録媒体としての機械的特性を損ねるものでなければ他の材料を用いて形成してよい。

- ５ 基板（１）に設けた螺旋状の溝は、上述のように、溝幅／ＴＰが $0.25 \sim 0.45$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは $0.30 \sim 0.40$ が望ましい。また、溝深さは、レーザーの波長を λ 、基板の屈折率を n とした時 $0.2\lambda / (4n) \sim 0.8\lambda / (4n)$ の範囲が好ましく、 $0.3\lambda / (4n) \sim 0.6\lambda / (4n)$ が更に好ましい。

- 10 記録層（２）は、上述の含金属アゾ系化合物で構成されている。尚、本発明の記録層に用いる含金属アゾ系化合物は、上記で例示したものを単独で使用する必要は必ずしもなく、光記録媒体としての特性を損ねない限り、これらの含金属アゾ系化合物を混合、積層して用いてもよい。更に、他の色素と組み合わせてよく、
- 15 例えばポリメチン系色素（シアニン色素、メロシアニン色素、スチリル色素、スクアリリウム色素、アミノビニル系色素）、トリフェニルメタン系色素、フルオラン系色素、キノン系色素、カチオン系色素、大環状アザヌレン系色素（フタロシアニン色素、ナフトロシアニン色素、ポルフィリン系色素、サブフタロシアニン色素）、インドフェノール系色素、ベリレン等縮合環系色素等を混合または積層して用いてもよい。

- 20 二種以上の色素が混合してなる記録層は、予め混合した色素を蒸着させることにより、あるいは多元蒸着により形成される。ここで、多元蒸着とは複数の蒸発源を用い、それぞれから同時に色素を蒸発もしくは昇華させて蒸着することを意味する。積層した形態の記録層は、蒸着工程を繰り返すことによって形成される。

- 25 反射層（３）は、反射率が高く、耐湿性等の耐環境性に優れる材料を使用して形成できる。具体的には、Au、Ag、Al、Cu、Cr、Pt、Ni、Tiあるいはこれらの合金をスパッタリング、真空蒸着等により成膜することによって、反射層を形成できる。中でも、Au、AgもしくはAlが好ましく、より短い波長のレーザー光で記録および再生する場合には、反射率の変化が小さいAgもしくはAlが望ましい。また、厚さは、 $30 \sim 200 \text{ nm}$ が好ましく、 $50 \sim 100$

nmがより好ましい。

接着層（４）は、高分子材料よりなる紫外線硬化樹脂（例えばエポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル樹脂およびシリコン系樹脂等）で形成されている。

基本的には、光記録媒体としての特性を損ねない限り、記録層に使用する含金属アゾ系化合物以外については、いずれの公知のものを採用してもよい。

実施例

以下に、上述の本発明の含金属アゾ系化合物の製造例およびそれを使用した光記録媒体の性能評価について説明する。尚、含金属アゾ系化合物の合成に際しては、目的物が得られたことを確認するために、いずれの実施例においても、赤外分光分析、質量分析、NMRおよび元素分析により、得られた化合物を同定した。

<金属に結合させるアゾ系化合物の合成>

（１）１－（６－メチル－２－ピリジルアゾ）－２－ナフトール（No. L 2 1）の製造

冷却管、攪拌機をつけた反応フラスコに、２－アミノ－６－メチルピリジン（５０ｇ）、エタノール（２５０ｍｌ）およびナトリウムエトキシド（９．４ｇ）を仕込み、攪拌しながら亜硝酸イソペンチル（５４ｇ）を３０分かけて滴下した。得られた混合物を加熱して７５～８０℃で４時間攪拌して反応させた。その後、加熱を止め、反応液を室温まで冷却した後、２－ナフトール（３３．０ｇ）をエタノール（５０ｍｌ）に溶かしたものを３０分かけて滴下した。得られた混合物を、室温で１時間、その後加熱して７５～８０℃で更に２時間攪拌した後、加熱を止めて一晩放置した。反応液を濾過して不溶物を除去し、濾液をエバポレーターで濃縮して固形化した。これを酢酸エチル（５００ｍｌ）に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液、水で順次洗浄した後、酢酸エチル層を分取してエバポレーターで濃縮し、残留物にメタノールを加え結晶化した。これを濾別、乾燥して目的物の赤橙色結晶（２．１ｇ）を得た。

（２）１－〔３－クロロ－５－（トリフルオロメチル）－２－ピリジルアゾ〕－２－ナフトール（No. L 2 6）の製造

反応フラスコに、３－クロロ－５－（トリフルオロメチル）－２－アミノピリ

ジン (4.0 g)、エタノール (13 ml)、ナトリウムエトキシド (1.4 g) を仕込み、攪拌しながら、亜硝酸イソペンチル (2.9 g) を30分かけて滴下した。滴下終了後、加熱を開始し、75~80℃で4時間攪拌した。加熱を止め、反応液を室温まで冷却した後、2-ナフトール (1.7 g) をエタノール (5
5 ml) に溶かしたものを1時間かけて滴下した。室温で1時間、さらに加熱して75~80℃で1時間攪拌した後、加熱を止め一晩放置した。反応液を濾過して不溶物を除去し、濾液をエバポレーターで濃縮した。残留物を酢酸エチル 100 ml に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液、水で順次洗浄した後、酢酸エチル層をエバポレーターで濃縮し、残留物にメタノールを加え結晶化した。これを濾取、乾燥
10 して目的物の赤橙色結晶 (1.9 g) を得た。

(3) 1-(3-ブトキシ-2-ビリジルアゾ)-2-ナフトール (No. L 29) の製造

反応フラスコに、2-アミノ-3-ヒドロキシビリジン (8 g)、ジメチルホルムアルデヒド (DMF) (50 ml) および無水炭酸カリウム (12 g) を仕
15 込み、攪拌しながら50℃に昇温して、これに臭化n-ブチル (11.9 g) を4時間かけて滴下した。その後、60℃で2時間攪拌した。加熱を止め反応液を水 200 ml に注加した。酢酸エチル 100 ml を加え攪拌した後、分液漏斗で酢酸エチル層を分取した。これをエバポレーターで濃縮し析出した結晶をヘキサンで
20 ぼぐし濾取、乾燥して2-アミノ-3-ブトキシビリジンの結晶を5 g得た。

次いで、反応フラスコに、2-アミノ-3-ブトキシビリジンの結晶 (4.4 g)、エタノール (25 ml)、ナトリウムエトキシド (2.2 g) を仕込み、攪拌しながら亜硝酸イソペンチル (3.8 g) を30分かけて滴下した。得られた混合物を加熱して75~80℃で4時間攪拌して反応させた。その後、加熱を止め、反応液を室温まで冷却した後、2-ナフトール (2.6 g) をエタノール
25 (10 ml) に溶かしたものを10分かけて滴下した。得られた混合物を、室温で1時間、その後加熱して75~80℃で更に2時間攪拌した後、加熱を止めて一晩放置した。反応液をエバポレーターで濃縮し、残留物を酢酸エチルに溶解し、水酸化ナトリウム水溶液、水で順次洗浄した後、酢酸エチル層をエバポレータで濃縮し、残留物にメタノールを加え結晶化した。これを濾取、乾燥して目的物の

結晶 (2.5 g) を得た。

(4) 1-(3, 5-ジクロロ-2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (No. L30) の製造

反応フラスコに、3, 5-ジクロロ-2-アミノピリジン (40 g)、エタノール (300 ml) およびナトリウムエトキシド (14 g) を仕込み、攪拌しながら、亜硝酸イソペンチル (28 g) を30分かけて滴下した。滴下終了後、加熱を開始し、75~80℃で4時間攪拌した。加熱を止め、反応液を室温まで冷却した後、2-ナフトール (17 g) をエタノール (50 ml) に溶かしたものを1時間かけて滴下した。室温で1時間、さらに加熱して75~80℃で3時間攪拌した後、加熱を止め一晩放置した。反応液を濾過して不溶物を除去し、濾液をエバポレーターで濃縮した。残留物を酢酸エチルに溶解し、水酸化ナトリウム水溶液、水で順次洗浄した後、酢酸エチル層をエバポレーターで濃縮し、残留物にメタノールを加え結晶化した。これを濾取、乾燥して目的物の結晶 (10 g) を得た。

(5) 10-(3, 6-ジメチル-2-ピラジニルアゾ)-9-フェナントロール (No. L46) の製造

反応フラスコに、2-クロロ-3, 6-ジメチルピラジン (10 g)、エタノール (15 ml) を仕込み、攪拌しながら加熱し、50℃にした。これにヒドラジノー水和物 (11.2 g) とエタノール (10 ml) の混合液を1時間かけて滴下した。還流温度まで昇温して6時間攪拌した。加熱を止め、エバポレーターで反応液を濃縮し、析出した結晶を濾取、乾燥して2.7 gの2-ヒドラジノ-3, 6-ジメチルピラジンを得た。

次いで、反応フラスコに酢酸 (80 ml)、9, 10-フェナントレンキノン (4.0 g) を仕込み、攪拌しながら90℃に加熱、溶解させた。これに2-ヒドラジノ-3, 6-ジメチルピラジンの結晶 (2.7 g) を20分かけて加えた。90~100℃で2時間攪拌した後、反応液を冷却、濾過した。その濾液を攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を加え、結晶を析出させた。濾取した結晶をメタノールで洗浄後、ジオキサノー水で再結晶し、濾過、乾燥して目的物の結晶 (3.3 g) を得た。

(6) 10- [3-クロロ-5-(トリフルオロメチル)-2-ピリジルアゾ]-9-フェナントロール (No. L 56) の製造

反応フラスコに、2, 3-ジクロロ-5-(トリフルオロメチル) ピリジン (10.8 g)、エタノール (25 ml) を仕込み、攪拌しながらヒドラジノー水和物 (3 g) を5分かけて滴下した。加熱して40~60℃で2.5時間攪拌した後、加熱を止め、反応液を放冷し、析出した白色結晶を濾取、乾燥し、7.5 gの3-クロロ-2-ヒドラジノ-5-(トリフルオロメチル) ピリジンを得た。

次いで、反応フラスコに酢酸 (15 ml)、9, 10-フェナントレンキノン (5.0 g) を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温、溶解させた。これに3-クロロ-2-ヒドラジノ-5-(トリフルオロメチル) ピリジンの結晶 (5.0 g) を30分かけて加えた。100~105℃で1時間攪拌した後、反応液を濾過した。得られた結晶をメタノールで洗浄後、乾燥して目的物の結晶 (5.6 g) を得た。

(7) 10-(3, 5-ジクロロ-2-ピリジルアゾ)-9-フェナントロール (No. L 70) の製造

反応フラスコに、2, 3, 5-トリクロロピリジン (9.1 g)、エタノール (25 ml) を仕込み、攪拌しながらヒドラジノー水和物 (3 g) を5分かけて滴下した。加熱して50~60℃で5時間攪拌した後、加熱を止め、反応液を放冷し、析出した白色結晶を濾取、乾燥し、6.3 gの3, 5-ジクロロ-2-ヒドラジノピリジンを得た。

次いで、反応フラスコに酢酸 (15 ml)、9, 10-フェナントレンキノン (5.0 g) を仕込み、攪拌しながら105℃に昇温、溶解させた。これに3, 5-ジクロロ-2-ヒドラジノピリジンの結晶 (4.6 g) を30分かけて加えた。105~110℃で1時間攪拌した後、反応液を濾過した。得られた結晶をメタノールで洗浄後、乾燥して目的物の結晶 (5.1 g) を得た。

(8) 10-[6-(4-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-ピリジルアゾ]-9-フェナントロール (No. L 57) の製造

反応フラスコに、4-トリフルオロメチルフェノール (8.4 g)、無水炭酸カリウム (8.6 g)、DMF (15 ml) を仕込み、室温で15分間攪拌した。

そこに、2, 6-ジフルオロピリジン (6.0 g) を DMF (15 ml) に溶解したものを1時間かけて滴下した。その後、60℃まで昇温し、6時間攪拌した。反応液に水を加え、ヘキサンで抽出し、抽出液に硫酸マグネシウムを加え、乾燥した。濾過して、硫酸マグネシウムを除去した後、エバポレーターでヘキサンを除去して、8.0 g の 2-フルオロ-6-(4-トリフルオロメチルフェノキシ)ピリジンを得た。

次に、反応フラスコに2-フルオロ-6-(4-トリフルオロメチルフェノキシ)ピリジン (8.0 g)、エタノール60 mlを仕込み、攪拌しながら加熱し40℃にした。これにヒドラジノー水和物 (7.6 g) を30分かけて滴下した。還流温度まで昇温して20時間攪拌した。加熱を止め、反応液を冷却後、濾過して不溶物を除去し、濾液をエバポレーターで濃縮して、4.0 g の 2-ヒドラジノ-6-(4-トリフルオロメチルフェノキシ)ピリジンを得た。

続いて、反応フラスコに酢酸 (30 ml)、9, 10-フェナントレンキノン (2.0 g) を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温、溶解させた。これに、2-ヒドラジノ-6-(4-トリフルオロメチルフェノキシ)ピリジン (3.0 g) を15分かけて加えた。95~105℃で2時間攪拌した後、反応液を濾過した。得られた結晶を熱水、熱メタノールで洗浄後、ジオキサン-水で再結晶し、濾過、乾燥して目的物の結晶 (3.5 g) を得た。

(9) 10-[6-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルオキシ)-2-ピリジルアゾ]-9-フェナントロール (No. L65) の製造

反応フラスコに、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノール (16.1 g)、DMF (42 ml)、無水炭酸カリウム (9.6 g) を仕込み、室温で1時間攪拌した。そこに、2, 6-ジフルオロピリジン (8.0 g) を滴下し、60℃に昇温し4時間攪拌した。加熱を止め、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、抽出液をエバポレーターで濃縮して、20 g の 2-フルオロ-6-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルオキシ)ピリジンを得た。

次に、反応フラスコに2-フルオロ-6-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5

5 ーオクタフルオロペンチルオキシ) ピリジン (10 g)、エタノール (8 ml) を仕込み、攪拌しながらヒドラジーン水和物 (7.7 g) とエタノール (8 ml) の混合液を30分かけて滴下した。滴下終了後、55～65℃で1時間攪拌を続けた後、加熱を止め、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、抽出液を濃縮して、10 gの2-ヒドラジノー6- (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルオキシ) ピリジンを得た。

10 続いて、反応フラスコに酢酸 (5.4 ml)、9, 10-フェナントレンキノン (3.8 g) を仕込み、攪拌しながら110℃に昇温、溶解させた。これに2-ヒドラジノー6- (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルオキシ) ピリジン (10 g) を30分かけて加えた。110℃で1時間攪拌した後、反応液を濾過した。結晶をメタノール100 ml中で30分攪拌し、濾過、乾燥して、目的物の結晶 (5.2 g) を得た。

(10) 2- [6-メトキシ-2-メチル-5- (トリフルオロメチル) -4-ピリミジニルアゾ] -1-ナフトール (No. L69) の製造

15 反応フラスコに、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピル=メチルエーテル (18.1 g)、アセトアミジン塩酸塩 (11.1 g)、ジクロロエタン (78 ml)、水 (78 ml)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (0.078 g) を仕込み、攪拌しながら0℃に冷却した。ここに、17%水酸化ナトリウム水溶液 (93 g) を1.5時間かけて滴下し、その後1時間攪拌した。冷却を止め、室温にした反応液から有機層を分離、濃縮して、22 gの4-フルオロ-6-メトキシ-2-メチル-5- (トリフルオロメチル) ピリミジンを得た。GC/MS分析により、この化合物について分子量ピーク210を確認した。

25 次に、反応フラスコに、4-フルオロ-6-メトキシ-2-メチル-5- (トリフルオロメチル) ピリミジン (22 g)、エタノール40 mlを仕込み、攪拌しながら、ヒドラジーン水和物 (10.5 g) を1時間かけて滴下した。その後、1時間攪拌を続けた後、反応液を濾過して、11 gの4-ヒドラジノー6-メトキシ-2-メチル-5- (トリフルオロメチル) ピリミジンを得た。GC/MS分析により、この化合物について分子量ピーク222を確認した。

続いて、反応フラスコに酢酸（50 ml）、1, 2-ナフトキノン（2.9 g）を仕込み、攪拌しながら110℃に昇温、溶解させた。これに、4-ヒドラジノー6-メトキシ-2-メチル-5-(トリフルオロメチル)ピリミジン（4 g）を30分かけて加えた。110℃で3時間攪拌した後、加熱を止め、放冷し、反応液を濾過した。結晶をジオキサンで再結晶し、濾過、乾燥して、目的物の結晶（2.3 g）を得た。

(11) 10-[3, 5-ジクロロ-4, 6-ビス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)-2-ピリジルアゾ]-9-フェナントロール (No. L77) の製造

反応フラスコに、3, 5-ジクロロ-2, 4, 6-トリフルオロピリジン（5.6 g）、DMF（15 ml）、炭酸カリウム（9.2 g）を仕込み、攪拌しながら30℃に昇温し、そこに2, 2, 2-トリフルオロエタノール（5.6 g）とDMF（10 ml）の混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、50℃に昇温し、3時間攪拌を続けた後、加熱を止め、放冷後、水（100 ml）を加え、そこから反応物をエーテルで抽出した。エーテル層を濃縮し、9.7 gの3, 5-ジクロロ-2-フルオロ-4, 6-ビス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)ピリジンを得た。GC/MS分析により分子量ピーク362を確認した。

次に、反応フラスコに、3, 5-ジクロロ-2-フルオロ-4, 6-ビス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)ピリジン（9 g）、エタノール（30 ml）を仕込み、攪拌しながら、ヒドラジン-水和物（2.5 g）を1時間かけて滴下した。滴下終了後、75℃に昇温し、3.5時間攪拌を続けた後、加熱を止め、反応液を濃縮し、固形物を得た。これをヘキサンでほぐして濾過した後、結晶をメタノール-水で再結晶して、3.0 gの3, 5-ジクロロ-2-ヒドラジノー-4, 6-ビス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)ピリジンを得た。GC/MS分析により分子量ピーク374を確認した。

続いて、反応フラスコに酢酸（30 ml）、9, 10-フェナントレンキノン（1.25 g）を仕込み、攪拌しながら、105℃に昇温、溶解した。これに、3, 5-ジクロロ-2-ヒドラジノー-4, 6-ビス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)ピリジン（2.5 g）を15分かけて加えた。100~105℃で2時間攪拌した後、加熱を止め、放冷し、反応液を濾過した。結晶をメタノール

(100 ml) 中で30分間攪拌し、濾過、乾燥して目的物の結晶(2.3 g)を得た。

(12) 10-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-9-フェナントロール (No. L 45) の製造

5 反応フラスコに酢酸(50 ml)、9,10-フェナントレンキノン(4.2 g)を仕込み、攪拌しながら、105℃に昇温、溶解した。これに、2-ヒドラジノベンゾチアゾール(3.3 g)を3時間かけて加えた。100~110℃で1時間攪拌した後、反応液を濾過した。得られた結晶をメタノールで洗浄後、乾燥して目的物の結晶(3.9 g)を得た。

10 (13) 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール (No. L 08) の製造

反応フラスコに、2-アミノチアゾール(3.1 g)、62%硫酸(17 g)を仕込み、攪拌、溶解した後、0℃まで冷却した。これに、45%ニトロシル硫酸-硫酸溶液(8.8 g)を5℃以下で1時間かけて滴下し、その後さらに2時間攪拌してジアゾニウム化合物を得た。一方、別の反応フラスコに、2-ナフトール(4.5 g)、48%水酸化ナトリウム水溶液(52 g)、水130 mlを仕込み、攪拌しながら0℃まで冷却した。これに、前記のジアゾニウム化合物の溶液を10℃以下で2時間かけて滴下した。滴下後、冷却を止め、2時間攪拌して室温に戻した。反応液を希硫酸で中和し、pH8付近で攪拌、濾過して得られた結晶をメタノールで再結晶、乾燥して、目的物の結晶(4.2 g)を得た。

20 (14) 10-(4-フェニル-2-チアゾリルアゾ)-9-フェナントロール (No. L 78) の製造

25 反応フラスコに、水(3.4 ml)、98%硫酸(7.2 ml)、2-アミノ-4-フェニルチアゾール(1.66 g)、ギ酸(1.6 ml)を順次仕込み、攪拌、溶解した。この液を0℃まで冷却し、ここに亜硝酸ナトリウム(0.47 g)を水(2 ml)に溶かした溶液を10分で滴下した。5℃以下で1時間攪拌後、9-フェナントロール(3.2 g)をエタノール(30 ml)に溶かした溶液を1時間かけて滴下した。冷却を止め、室温にした反応液を濾過して結晶を得た。これを、ジオキサン-メタノールで再結晶して目的物の結晶(1.7 g)を得た。

(15) 2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルアゾ)-5

— (ジエチルアミノ) フェノール (No. L 1 1 6) の製造

反応フラスコに、2, 3-ジクロロ-5-トリフルオロメチルピリジン (15 g) とエタノール (90 ml) とを仕込んで混合し、攪拌しながらこれにヒドラジン-水和物 (10.4 g) を1時間かけて滴下した。一晩攪拌した後、反応液を
5 濾過し、濾液を濃縮して析出した結晶を濾取し、風乾して、9.1 gの3-クロロ-2-ヒドラジノ-5-トリフルオロメチルピリジンを得た。

次に、反応フラスコに、3-(N, N-ジエチルアミノ) フェノール (1.3 g)、ジメチルホルムアミド (9 ml)、酢酸 (3 ml) およびヨウ素 (0.14 g) を仕込んで混合し、攪拌しながらこれに3-クロロ-2-ヒドラジノ-5-トリフルオロメチルピリジン (1.0 g) を加えた。続いて、これに30%過酸化水素水 (1.4 g) を1時間かけて滴下した後、一晩攪拌した。この反応液に
10 水を加え、エーテルで抽出した。有機層を濃縮し、析出した結晶を濾取し、乾燥して目的物の結晶 (0.5 g) を得た。

(16) 2-(3, 5-ジクロロ-2-ピリジルアゾ) -5-(ジエチルアミノ) フェノール (No. L 1 2 6) の製造
15

反応フラスコに、2, 3, 5-トリクロロピリジン (11.2 g) およびエタノール (12 ml) を仕込んで混合し、攪拌しながらこれにヒドラジン-水和物 (9.2 g) を1時間かけて滴下した。一晩攪拌した後、反応液を濾過し、その
20 濾液を濃縮して析出した結晶を濾取し、風乾して9.0 gの3, 5-ジクロロ-2-ヒドラジノピリジンを得た。

次に、反応フラスコに、3-(N, N-ジエチルアミノ) フェノール (1.7 g)、ジメチルホルムアミド (14 ml)、酢酸 (5 ml) およびヨウ素 (0.24 g) を仕込んで混合し、攪拌しながらこれに3, 5-ジクロロ-2-ヒドラジノピリジン (1.6 g) を加えた。続いて、これに30%過酸化水素水 (2.4 g) を90分かけて滴下した後、一晩攪拌した。反応液を濾過し、濾液にエーテル
25 および水を加え攪拌した後、エーテル層を分取し濃縮した。そこから析出した結晶を濾取し、乾燥して目的物の結晶 (0.54 g) を得た。

(17) 1-(3-メトキシ-2-ピリジルアゾ) -2-ナフトール (No. L 1 4 0) の製造

反応フラスコに、3-ヒドロキシ-2-ニトロピリジン (20 g)、ジメチルホルムアミド (80 ml) および炭酸カリウム (23.4 g) を仕込んで混合し、攪拌しながらこれにヨウ化メチル (52.4 g) を2.2時間かけて滴下した。一晩攪拌した後、水を加えて晶析し、結晶を濾取、乾燥して、16.5 gの3-メトキシ-2-ニトロピリジンを得た。

次いで、反応フラスコに、この3-メトキシ-2-ニトロピリジン (9.0 g)、硫化ナトリウム九水和物 (64 g)、エタノール (93 ml) および水 (46 ml) を仕込んで混合し、70℃で2.5時間攪拌した。これを室温まで冷却した後、これにトルエンおよび水を加えて攪拌した。有機層を分取して、これを食塩水で洗浄し、次いで硫酸ナトリウムで乾燥した。これを濾過して濾液を濃縮し、5.1 gの2-アミノ-3-メトキシピリジンを得た。

次いで、反応フラスコに、ナトリウムエチラート (2.2 g) およびエタノール (33 ml) を仕込んで混合し、攪拌しながらこれに2-アミノ-3-メトキシピリジン (3.3 g) を加え、続いて亜硝酸イソペンチル (3.7 g) を10分かけて滴下した。これを加熱して還流温度で3.5時間攪拌した後、加熱を止め室温まで冷却した。これに、2-ナフトール (2.7 g) をエタノール (5 ml) に溶解したものを30分かけて滴下し、1時間室温で攪拌した後、還流温度まで加熱して、更に3時間攪拌した。反応液を濾過し、得られた結晶をメタノール-水で再結晶し、さらにジオキサンで再結晶して、目的物の結晶 (0.68 g) を得た。

(18) 1-(3-プロポキシ-2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (No. L 132) の製造

反応フラスコに、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン (12 g)、ジメチルホルムアミド (7.5 ml) および炭酸カリウム (18 g) を仕込んで混合し、攪拌しながら50℃に昇温し、これに1-ブロモプロパン (16.1 g) を30分かけて滴下した。50℃で一晩攪拌した後、水およびエーテルを加えて攪拌した。これから有機層を分取し、水洗、濃縮を順次実施して4.0 gの2-アミノ-3-プロポキシピリジンを得た。

次に、反応フラスコに、ナトリウムエチラート (1.6 g)、エタノール (1

4 ml) および 2-アミノ-3-プロポキシピリジン (3.8 g) を仕込んで混合し、攪拌しながらこれに亜硝酸イソペンチル (2.7 g) を 20 分かけて滴下した。これを還流温度で 4 時間攪拌した後、室温まで冷却した。続いて、これに、
2-ナフトール (2.0 g) をエタノール (5 ml) に溶解したものを 1 時間かけて
5 滴下した。これを 2 時間室温で攪拌した後、還流温度に加熱して更に 2 時間攪拌した。この反応液を濾過し、濾液を濃縮した。析出した結晶を濾取し、ジオキサン-水で再結晶し、目的物の結晶 (0.59 g) を得た。

(19) 1-(3-メチル-2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (No. L19) の製造

10 反応フラスコに、エタノール (25 ml)、ナトリウムエトキシド (2.5 g)、
亜硝酸イソペンチル (4.3 g) および 2-アミノ-3-メチルピリジン (4
g) を仕込んで混合し、攪拌しながら溶媒の還流温度まで加熱し、その温度で 3
時間攪拌した後、加熱を止め、攪拌を続けながら室温まで冷却した。これに、2
-ナフトール (3 g) をエタノール (5 ml) に溶解したものを 1.5 時間かけて
15 滴下した。再度加熱を開始し、還流温度で 4 時間攪拌した後、加熱および攪拌を
止めて放冷した。次いで反応液を濾過して不溶物を除き、濾液を濃縮した。残留
物に少しずつ水を加えて晶析し、濾取した結晶をメタノール (20 ml) 中に投入
した。これを 30 分間攪拌した後、再結晶させ、得られた結晶を乾燥して、目的
物の結晶 (1.5 g) を得た。

20 <含金属アゾ系化合物の合成：実施例 1～27>

上記 (1)～(20) のアゾ系化合物から、二つを選択し、これを金属イオンと反応させて、それぞれ目的とする含金属アゾ系化合物を得た。

いずれの含金属系アゾ系化合物の合成においても、金属の酢酸塩を使用し、溶媒としてメタノールまたはメタノール-ジオキサン混合溶媒を用いた。実施例 1
25 ～27 の化合物の合成は、反応フラスコにアゾ系化合物と溶媒を仕込み攪拌した後、金属の酢酸塩を加えて溶媒の還流温度で 1～6 時間攪拌することにより行い、さらに必要に応じて再結晶等により精製した。反応進行はほぼ定量的であり、生成物を精製した場合でも、いずれも 80% の収率で目的物を得ることができた。

なお、最終的に得られる結晶の中には、目的物たる本発明の含金族アゾ系化合

物のほか、同一の配位子が二個金属に結合したものが副生成物として含まれる場合があるが、そのような副生成物の存在によって光記録媒体の性能が大きく損われることはない。従って、副生成物を含む結晶をそのまま用いて本発明の光記録媒体を製造した場合でも、副生成物が光記録媒体の性能に影響を及ぼすことはなく、これを分離する必要は特にない。

5

表1 および表2に各含金属アゾ系化合物の、金属の種類、金属に結合しているアゾ系化合物配位子の種類（上記、No. L〇〇（〇〇は数字）で表示）およびこれを金属イオンと反応させたとき（＝仕込み）のモル比を示す。

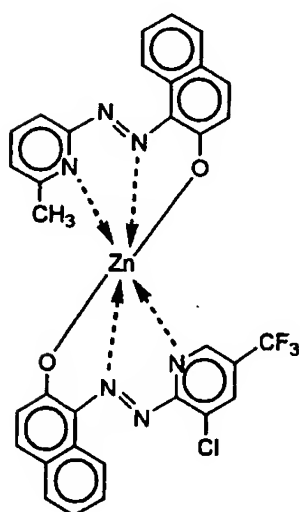
表 1

	金属の 種類	アゾ系化合物 の種類	モル比	分解温度 (°C)	光学定数 (n/k)
実施例 1	Z n	L 2 1 / L 2 6	2 / 1	3 4 0	2.4 / 0.03
実施例 2	C u	L 2 1 / L 2 6	1 / 1	3 0 0	2.2 / 0.05
実施例 3	N i	L 2 1 / L 2 6	1 / 1	3 4 0	2.2 / 0.06
実施例 4	Z n	L 2 1 / L 3 0	1 / 1	3 5 0	2.3 / 0.04
実施例 5	Z n	L 2 1 / L 3 0	2 / 1	3 5 0	2.3 / 0.02
実施例 6	Z n	L 2 1 / L 3 0	1 / 2	3 5 0	2.4 / 0.05
実施例 7	Z n	L 2 1 / L 2 9	1 / 1	3 2 0	2.2 / 0.02
実施例 8	Z n	L 2 1 / L 0 8	1 / 1	3 4 0	2.3 / 0.04
実施例 9	Z n	L 5 7 / L 7 8	2 / 1	3 6 0	2.1 / 0.04
実施例 1 0	Z n	L 6 9 / L 7 0	1 / 1	3 0 5	2.2 / 0.04
実施例 1 1	Z n	L 5 6 / L 4 5	2 / 1	3 7 0	2.1 / 0.03
実施例 1 2	Z n	L 6 9 / L 2 1	1 / 1	3 0 0	2.3 / 0.04
実施例 1 3	Z n	L 6 9 / L 5 6	1 / 1	3 1 0	2.1 / 0.04
実施例 1 4	Z n	L 6 9 / L 5 6	1 / 2	3 2 0	2.2 / 0.03
実施例 1 5	Z n	L 7 0 / L 2 1	1 / 1	3 5 0	2.0 / 0.03
実施例 1 6	Z n	L 7 0 / L 5 6	1 / 1	3 6 0	2.2 / 0.03

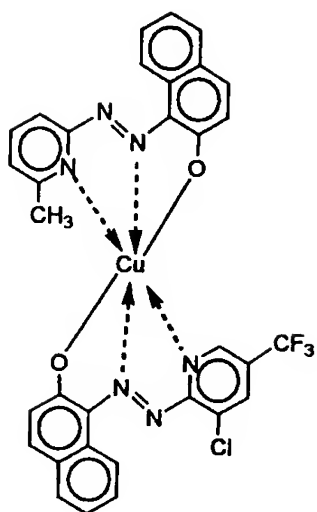
表 2

	金属の種類	アゾ系化合物の種類	モル比	分解温度(°C)	光学定数(n/k)
実施例 17	Ni	L140/L30	1/1	360	2.4/0.3
実施例 18	Ni	L116/L30	1/1	320	2.4/0.09
実施例 19	Ni	L132/L30	1/1	370	2.5/0.16
実施例 20	Zn	L08/L30	1/1	370	2.4/0.11
実施例 21	Ni	L08/L30	1/1	360	2.6/0.3
実施例 22	Ni	L21/L30	1/1	370	2.5/0.11
実施例 23	Ni	L21/L30	1/2	380	2.5/0.13
実施例 24	Zn	L26/L70	1/1	360	2.4/0.04
実施例 25	Zn	L26/L69	1/1	300	2.4/0.04
実施例 26	Zn	L116/L30	1/1	310	2.4/0.05
実施例 27	Zn	L19/L30	1/1	370	2.3/0.05

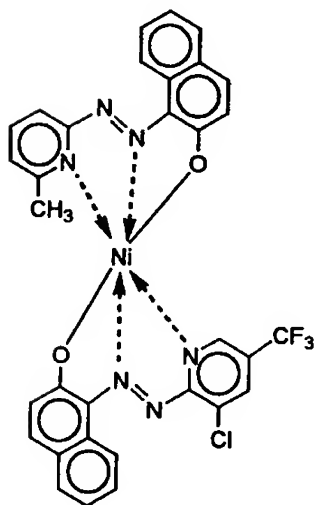
実施例 1～27 の各含金属アゾ系化合物の構造式を以下に示す。



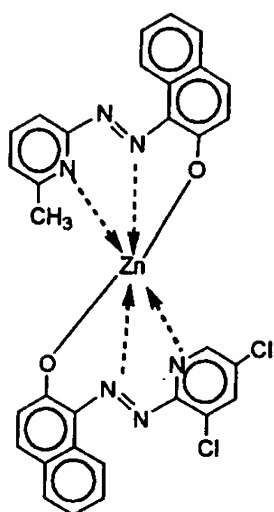
実施例 1



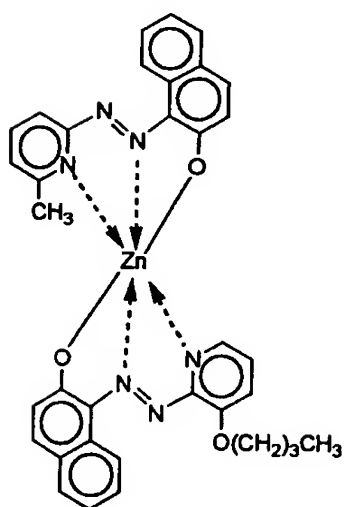
实施例 2



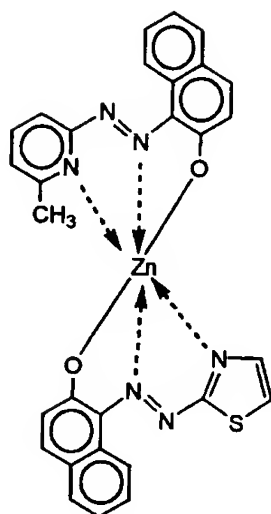
实施例 3



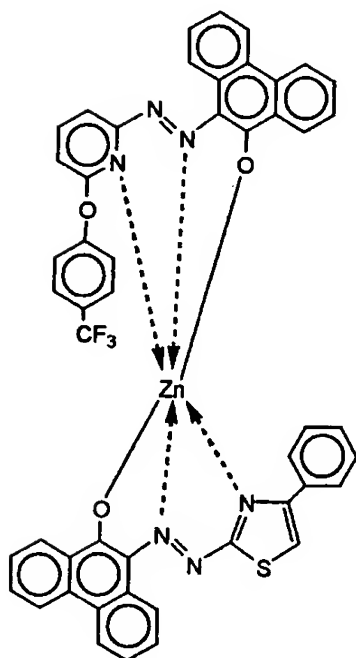
实施例 4, 5, 6



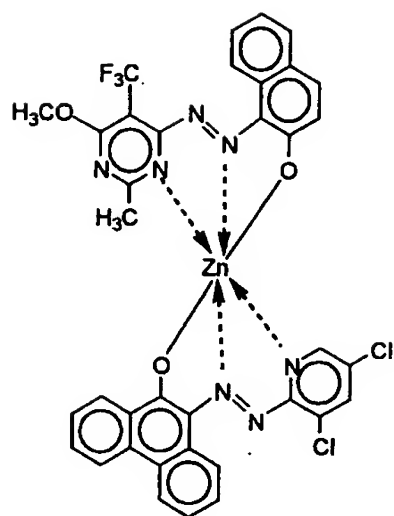
实施例 7



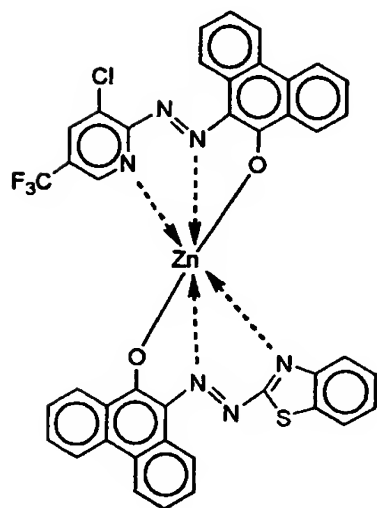
实施例 8



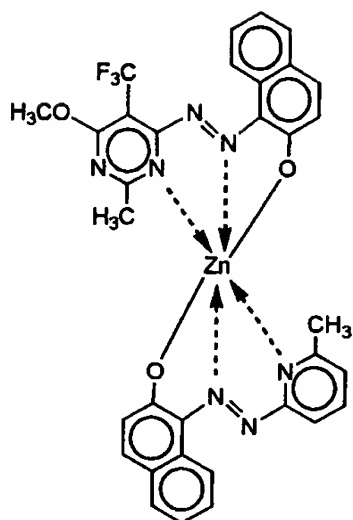
实施例 9



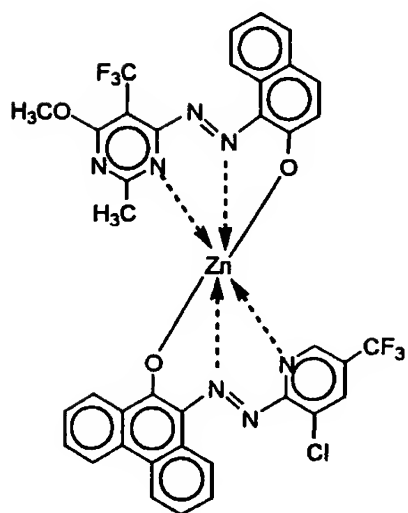
実施例 10



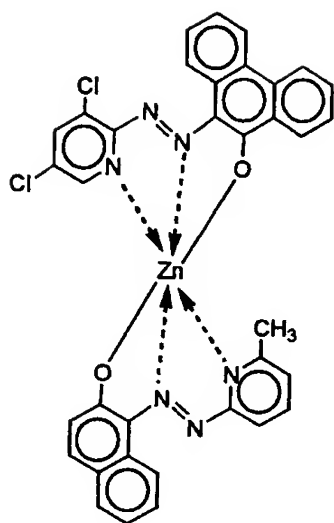
実施例 11



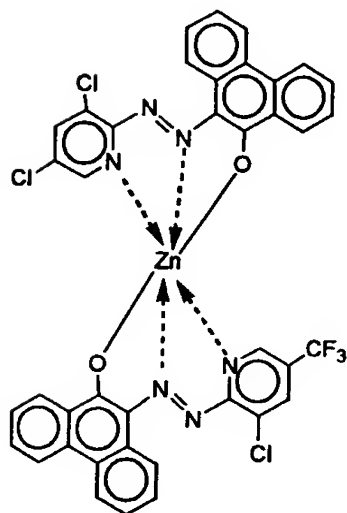
实施例 12



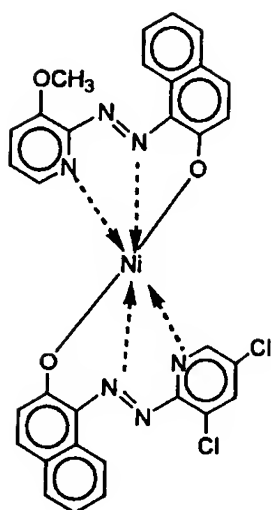
实施例 13, 14



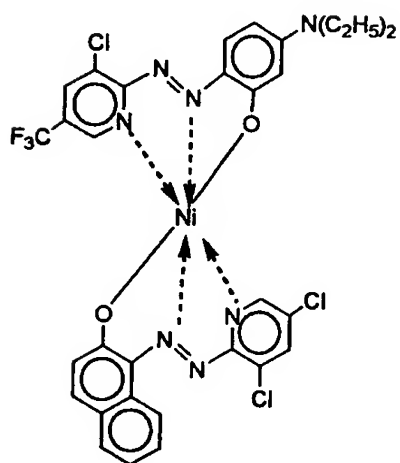
实施例 15



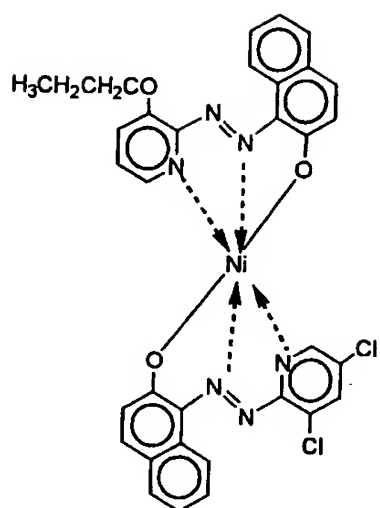
实施例 16



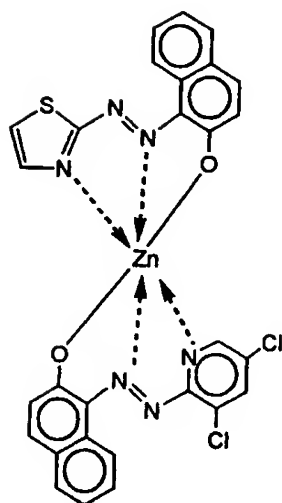
実施例 17



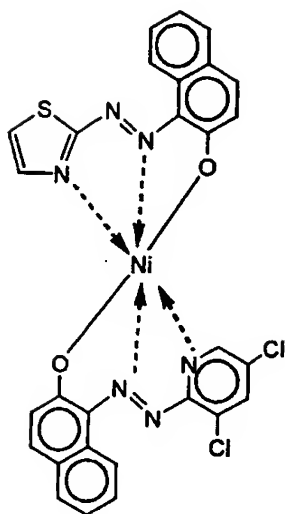
実施例 18



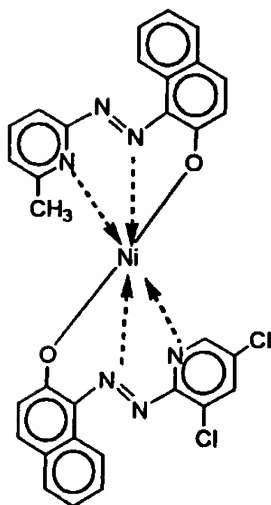
実施例 19



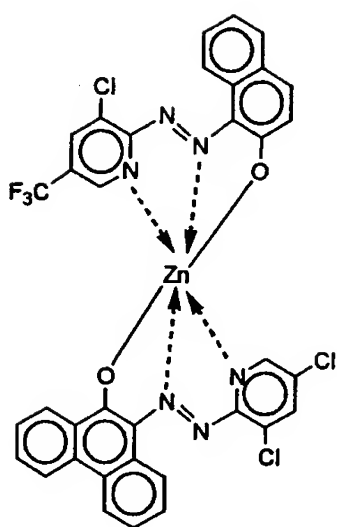
実施例 20



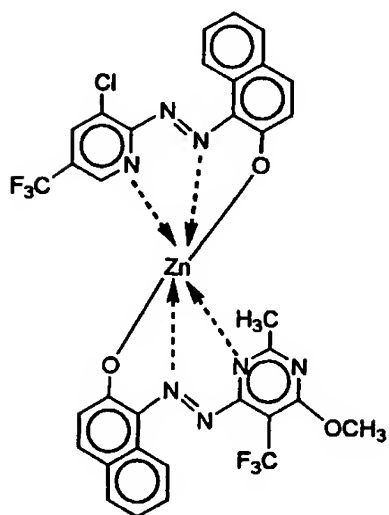
实施例 21



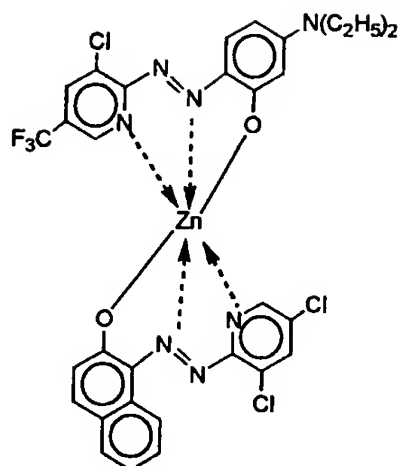
实施例 22、23



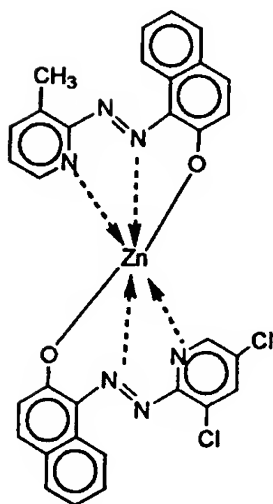
実施例 2 4



実施例 2 5



実施例 26



実施例 27

5 実施例のうち、実施例 4、15、17、19、22、26 の赤外吸収スペクトルをそれぞれ図 2～図 7 に示す。

< 光記録媒体の製造 >

図 1 に示す態様の光記録媒体を、各含金属アゾ系化合物を用いて蒸着法により記録層 (2) を形成して製造した。ここでは、直径 120 mm、厚さ 0.6 mm
10 のポリカーボネート製の板を基板 (1) として使用した。この基板は、その一面に螺旋状の溝 (6) を有するものであり、その溝幅は 0.27 μm、トラックピッチは 0.74 μm、溝幅をトラックピッチで除した値は 0.36、溝深さ (こ

こでは51nm)を $\lambda/(4n)$ で除した値は0.49であった。また、蒸着に使用した圧力は 10^{-4} Torr、含金属アゾ系化合物の加熱温度は200~400℃であった。

5 尚、反射層(3)としては、金のスパッタリングにより厚さ100nmのものを形成し、その上に接着層(4)として、紫外線硬化アクリル樹脂を積層し、さらにその上に基板(1)と同じ材料からなる同じ厚さの基板(5)を積層した。

このようにして製造した光記録媒体について、それぞれ未記録状態で、パワー、出力、トラッキング安定性を評価した。その結果を表3および表4に示す。

表 3

	パワー (mW) ／線速 (m/s)	出力 (mW) 3 T / 14 T	トラッキング 安定性
実施例 1	11 / 3.5	140 / 600	○
実施例 2	10 / 3.5	80 / 400	○
実施例 3	11 / 3.5	110 / 430	○
実施例 4	11 / 3.5	150 / 500	○
実施例 5	12 / 3.5	100 / 480	○
実施例 6	11 / 3.5	90 / 500	○
実施例 7	12 / 3.5	80 / 480	○
実施例 8	12 / 3.5	90 / 450	○
実施例 9	12 / 3.5	80 / 380	○
実施例 10	12 / 3.5	120 / 450	○
実施例 11	12 / 3.5	100 / 470	○
実施例 12	12 / 3.5	90 / 470	○
実施例 13	12 / 3.5	100 / 500	○
実施例 14	12 / 3.5	100 / 500	○
実施例 15	12 / 3.5	100 / 460	○
実施例 16	12 / 3.5	100 / 500	○

表 4

	パワー (mW) ／線速 (m/s)	出力 (mW) 3 T／14T	トラッキング 安定性
実施例 17	9.4／3.5	46／214	○
実施例 18	11／3.5	78／360	○
実施例 19	9.0／3.5	48／240	○
実施例 20	9.5／3.5	61／290	○
実施例 21	8／3.5	36／180	○
実施例 22	9.5／3.5	84／420	○
実施例 23	8.5／3.5	54／252	○
実施例 24	9.5／3.5	72／444	○
実施例 25	9.5／3.5	72／408	○
実施例 26	10.5／3.5	84／432	○
実施例 27	10／3.5	78／360	○

これらの結果から、本発明の異なる2種のアゾ系化合物配位子が結合した含金属アゾ系化合物を記録層に用いた光記録媒体はいずれも、全体としての性能が良いことが分かる。

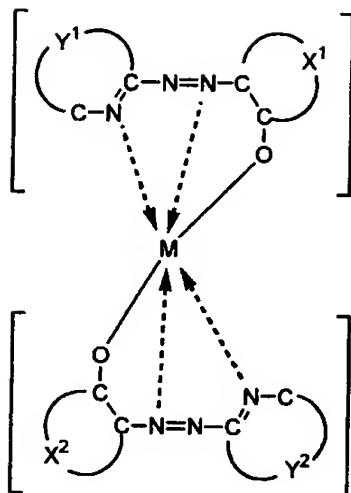
産業上の利用の可能性

本発明の含金属アゾ系化合物は、相互に異なる2種のアゾ系化合物配位子が結合した含金属アゾ系化合物であり、これを光記録媒体の記録層として用いた場合には、金属に結合する各アゾ系化合物配位子の特性、例えば光の吸収量等が適度に顕現する。従って、本発明の含金属アゾ系化合物を用いて記録層を形成した光記録媒体は、その全体的な性能が特に優れたものとなる。また、本発明によれば、アゾ系化合物配位子の組合せを適宜選択することにより、種々多様な特性を有する光記録媒体を提供することが可能である。

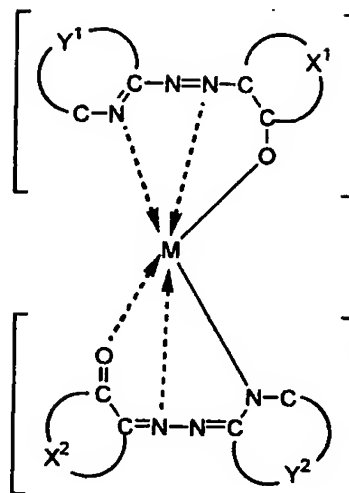
請求の範囲

1. 一般式 (a1)、(a2)、(a3) および (a4) :

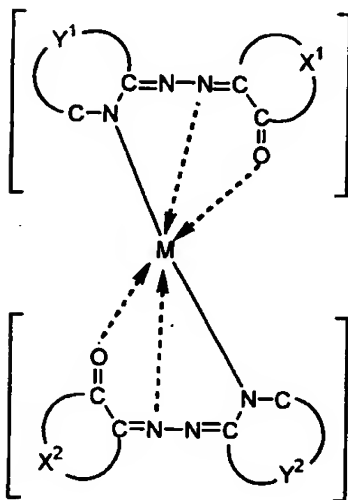
式 (a1)



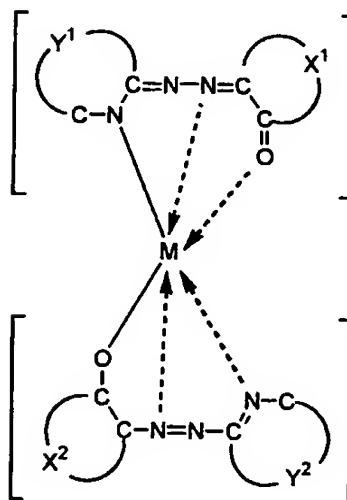
式 (a2)



式 (a3)



式 (a4)



(式中、Mは、2価の金属であり、X¹およびX²は、その両側で隣接する炭素原

子と一緒に単環式または多環式の芳香環を形成する置換または非置換の残基であり、Y¹およびY²は、その両側で隣接する炭素原子および窒素原子と一緒に窒素含有複素芳香環を形成する置換または非置換の残基であり、これらの残基が置換基を有する場合、その置換基は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、置換および非置換のアルキル基、置換および非置換のアルコキシル基、置換および非置換のアルキルチオ基、置換および非置換のアリール基、置換および非置換のアリールオキシル基、置換および非置換のアリールチオ基、ニトロ基ならびに置換および非置換のアミノ基から成る群から選択される基であり、かつ、X¹とX²およびY¹とY²の組合せのうち、少なくとも一組は相互に異なる。))

から選択される少なくとも一つの式により表される含金属アゾ系化合物。

2. X¹、X²、Y¹およびY²から選ばれる一もしくは複数の残基が置換の残基である場合、置換基の炭素数が1～9である請求項1に記載の含金属アゾ系化合物。

3. X¹および/またはX²は、隣接する炭素原子と共に、フェンナントレン環、ナフタレン環またはベンゼン環を形成する請求項1もしくは請求項2に記載の含金属アゾ系化合物。

4. Y¹および/またはY²は、隣接する炭素原子および窒素原子と共に、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、チアゾリル基またはベンゾチアゾリル基を形成する請求項1～3のいずれか一項に記載の含金属アゾ系化合物。

5. 一般式(a 1)、(a 2)、(a 3)および(a 4)において、残基Y¹およびY²に隣接する炭素原子に結合する置換基R¹およびR²を有し、R¹およびR²が水素原子、置換および非置換のアルキル基、置換および非置換のアルコキシル基、置換および非置換のアルキルチオ基、置換および非置換のアリール基、置換および非置換のアリールオキシル基、ならびに置換および非置換のアリールチオ基から成る群から選択される基であり、かつR¹とR²、X¹とX²およびY¹とY²の組合せのうち、少なくとも一組は相互に異なることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の含金属アゾ系化合物。

6. R¹および/またはR²は、炭素数1～9の基である請求項5に記載の含金

属アゾ系化合物。

7. R^1 および／または R^2 は、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基およびフェニルチオ基から成る群から選択される基であるか、あるいは少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子により置換されている、これらの基のいずれかである請求項5もしくは請求項6に記載の含金属アゾ系化合物。

8. R^1 および／または R^2 が水素原子である請求項5～7のいずれか一項に記載の含金属アゾ系化合物。

9. Y^1 および／または Y^2 は、隣接する炭素および窒素原子と共に、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基またはチアゾリル基を形成する請求項5～8のいずれか一項に記載の含金属アゾ系化合物。

10. 基板上に、レーザー光による情報の書き込みおよび／または読みとりが可能な記録層が形成された光記録媒体であって、記録層が、請求項1～9のいずれか一項に記載の含金属アゾ系化合物を含んで成る光記録媒体。

11. 基板は螺旋状の溝を有し、その溝幅 (μm)、溝深さ (nm) およびトラックピッチ (μm) は、

$$0.25 \leq \text{溝幅} / \text{トラックピッチ} \leq 0.45$$

$$0.2\lambda / (4n) \leq \text{溝深さ} \leq 0.8\lambda / (4n)$$

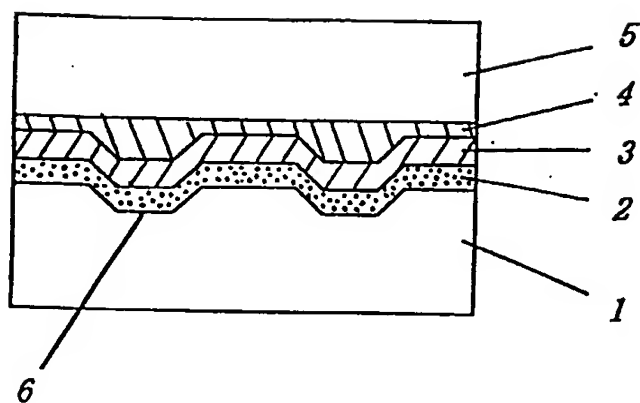
(但し、 λ は記録に使用するレーザー光の波長 (nm) であり、 n は基板の屈折率である。)

なる関係を満足する請求項10に記載の光記録媒体。

12. 記録層は、湿式法により形成される請求項10に記載の光記録媒体。

13. 記録層は、蒸着法により形成される請求項10もしくは請求項11に記載の光記録媒体。

Fig. 1



- | | |
|---|-----|
| 1 | 基板 |
| 2 | 記録層 |
| 3 | 反射層 |
| 4 | 接着層 |
| 5 | 基板 |
| 6 | 溝 |

Fig. 2

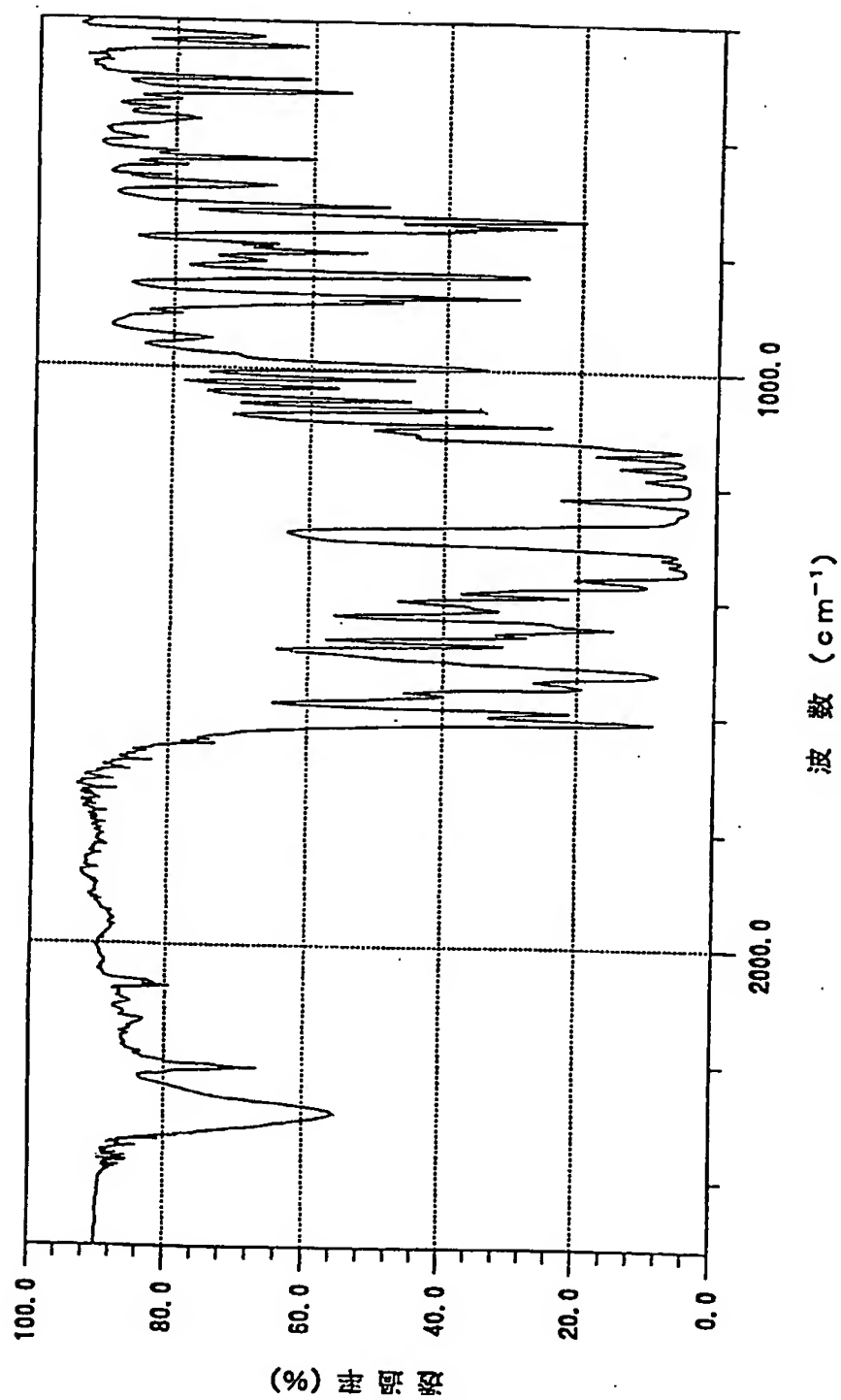


Fig. 3

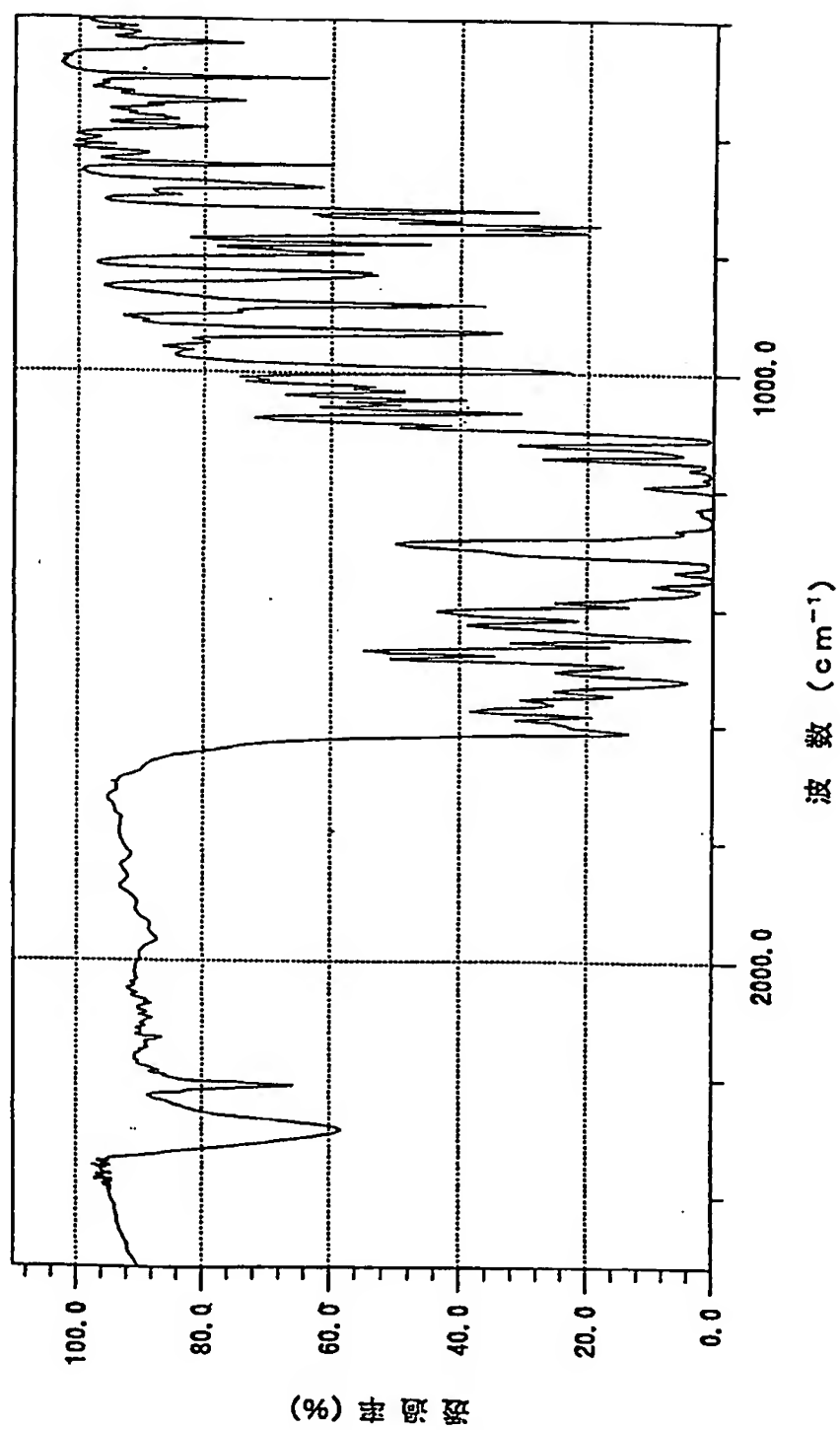


Fig. 4

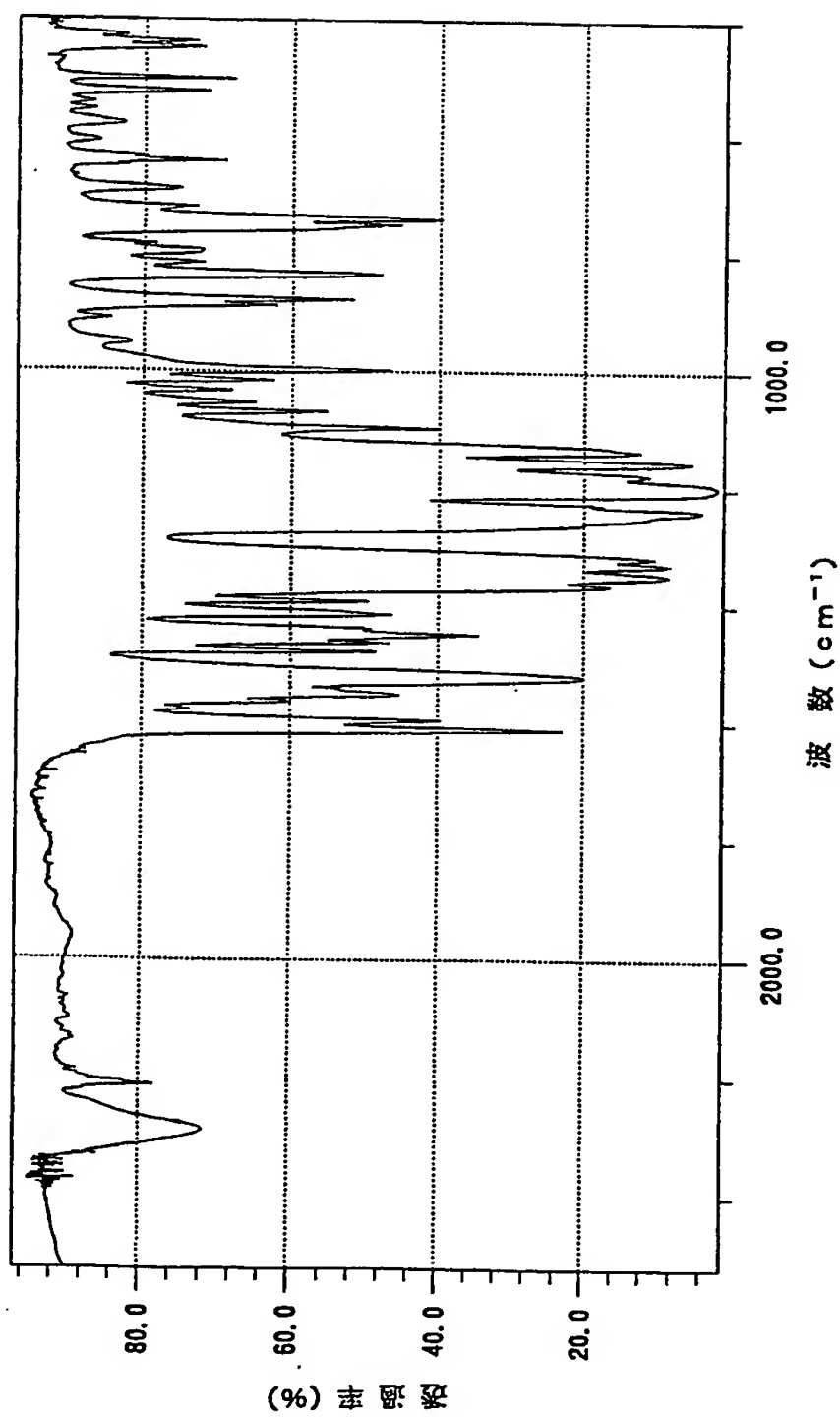


Fig. 5

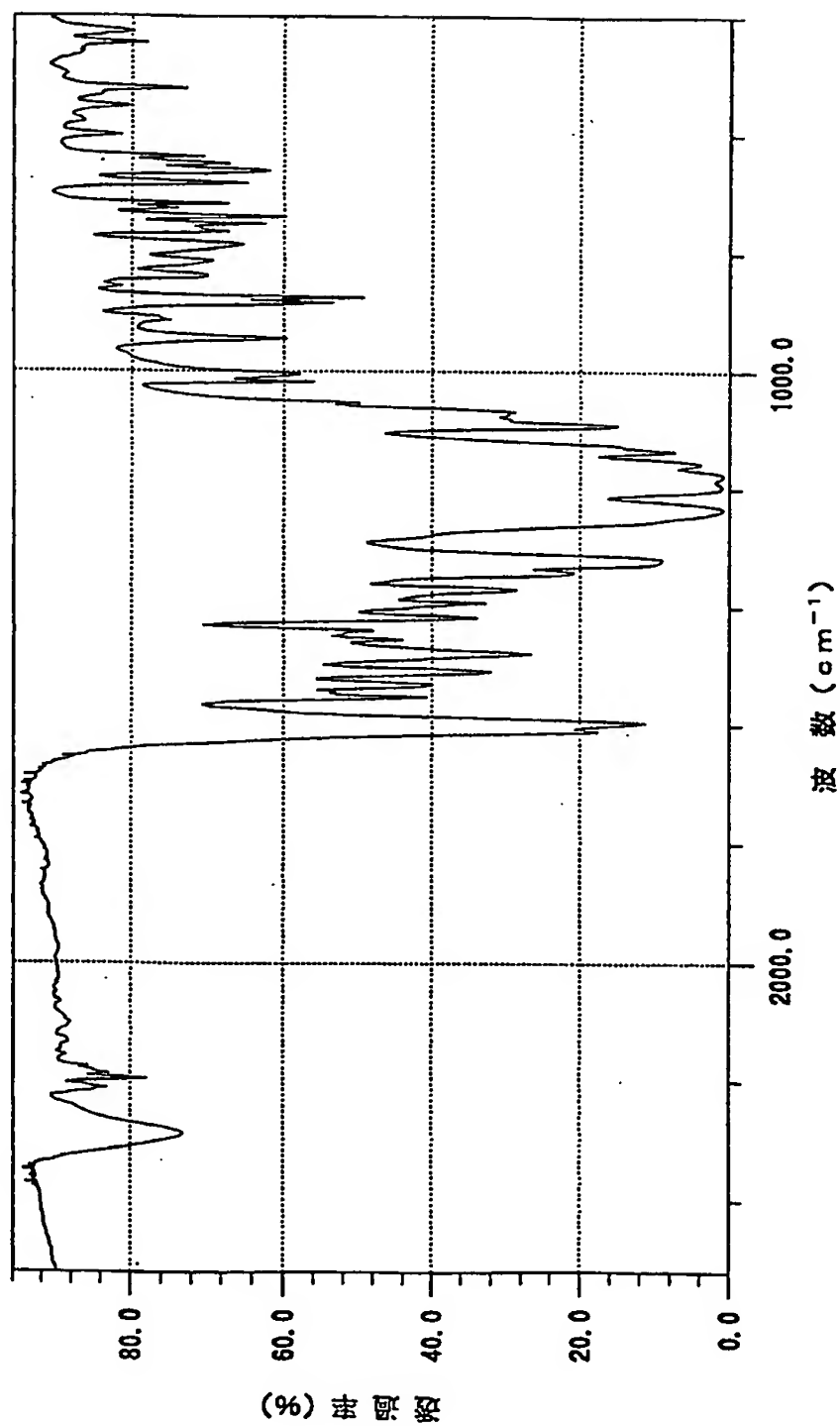


Fig. 6

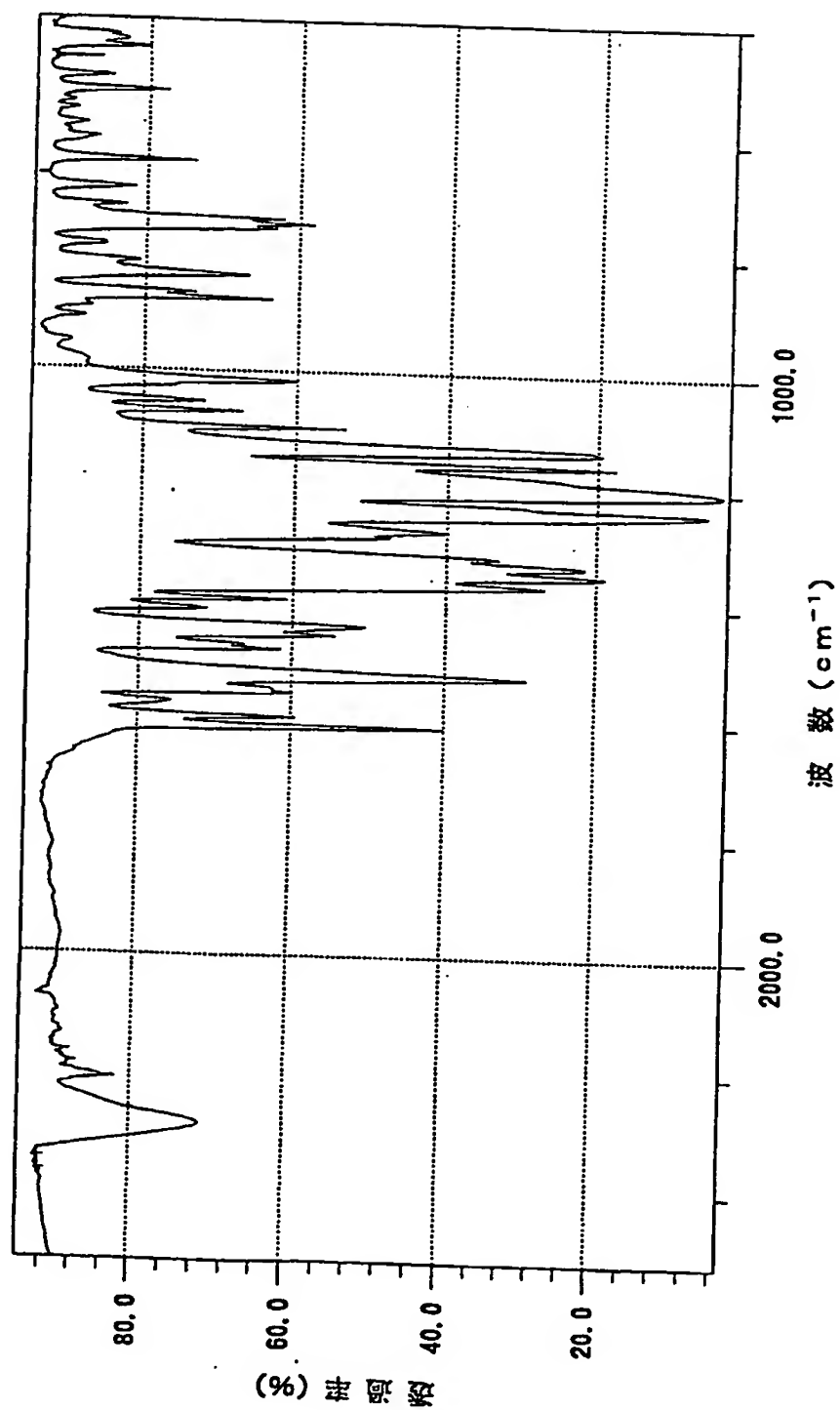
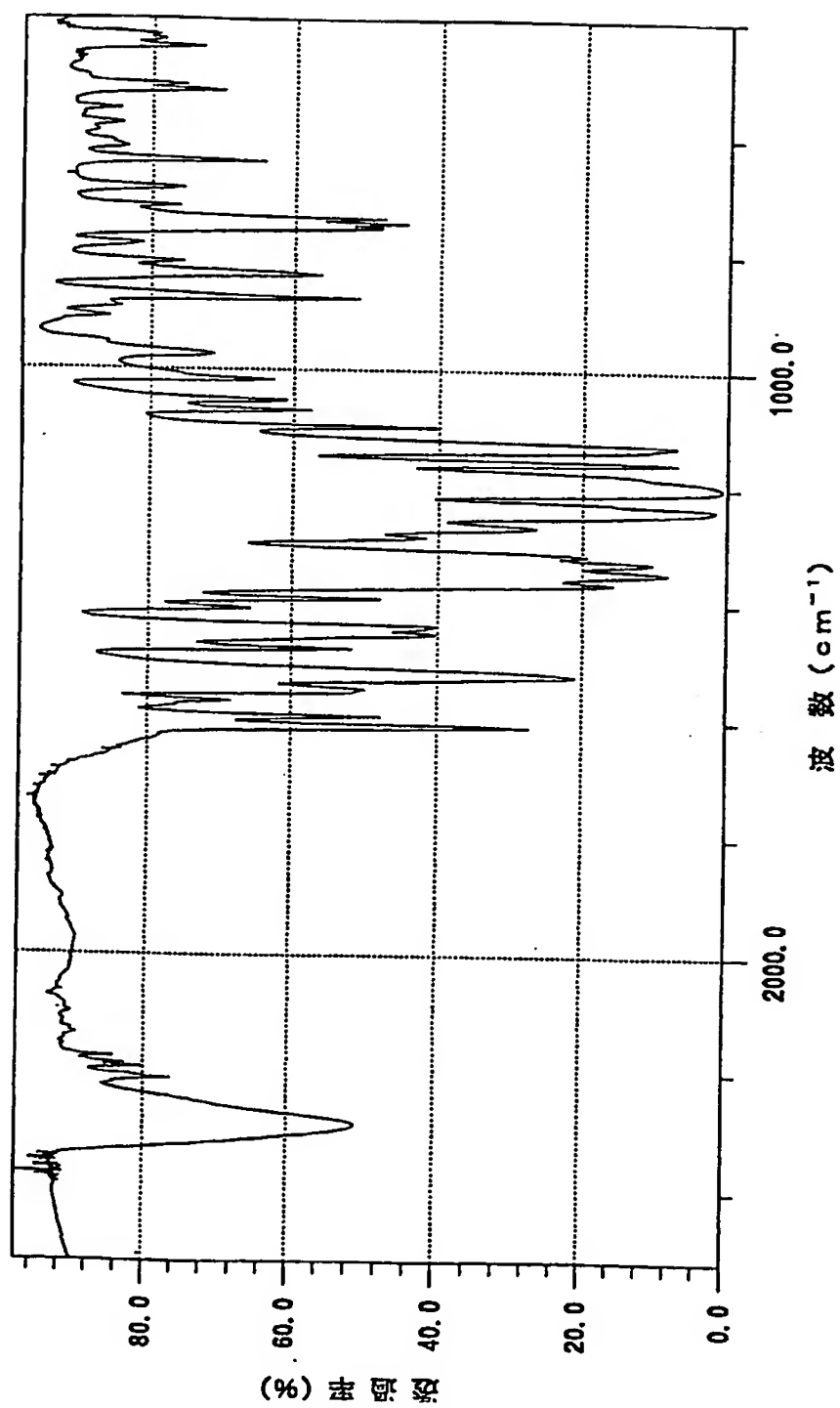


Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D213/76, 239/47, 277/50, G11B7/24//C07F1/08, 3/06, 15/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D213/00-76, 239/00-47, 277/00-50, G11B7/00-24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 4358527, A (Kodak Ltd.),	1-4
A	09 November, 1982 (09.11.82), & JP, 57-146250, A & EP, 53040, A2	5-13
PA	JP, 2000-62321, A (Ricoh Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00) (Family: none)	1-13
PA	EP, 937751, A1 (Eastman Kodak Co.), 25 August, 1990 (25.08.99) & JP, 11-323164, A	1-13
A	EP, 649880, A1 (Eastman Kodak Co.), 26 April, 1995 (26.04.95) & JP, 7-169091, A	1-13
A	US, 4521506, A (Agfa-Gevaert A.G.), 04 June, 1985 (04.06.85) & JP, 60-11558, A	1-13
PA	US, 5980622, A (Hewlett-Packard Company), 09 November, 1999 (09.11.99),	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 June, 2000 (01.06.00)Date of mailing of the international search report
13 June, 2000 (13.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01526**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& JP, 11-140367, A & EP, 902064, A1	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01526

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 1-13
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
- The compounds of claim 1 have in common a structure which is constituted of a diazo group, a ring containing a nitrogen atom as the ring constituent and bonded to one of the valencies of the diazo group, and a ring having an oxygen atom bonded to the ring-constituting carbon atom and bonded to the other of the valencies thereof. However, merely "aromatic ring" is described with respect to these two rings occupying the greater part of the structure, and therefore what the rings include is unclear.
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01526

Continuation of Box No. I.2 of continuation of first sheet(1)

Further, only compounds represented by the general formula (a1) of claim 1 are specifically disclosed in the description. Therefore, it is inadequately supported by the disclosure of the description that the other compounds as well as the compounds of the general formula (a1) function.

In this international search report, therefore, a prior art literature search was made only for the compounds represented by the general formula (a1) of claim 1 in which the rings containing Y^1 and Y^2 are each as disclosed in claim 4 and the ring containing X^1 is (1) a phenanthrene or naphthalene ring or (2) a benzene ring bearing a (substituted) amino group.

The same applies also to claims 2 to 13.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/01526

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C07D213/76, 239/47, 277/50, G11B7/24//C07F1/08, 3/06, 15/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C07D213/00-76, 239/00-47, 277/00-50, G11B7/00-24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US, 4358527, A (KODAK LTD.) 9. 11月. 1982 (09. 11. 82) &JP, 57-146250, A &EP, 53040, A2	1-4 5-13
PA	JP, 2000-62321, A (RICOH CO. LTD.) 29. 2月. 2000 (29. 02. 00) ファミリーなし	1-13
PA	EP, 937751, A1 (EASTMAN KODAK CO.) 25. 8月. 1990 (25. 08. 99) &JP, 11-323164, A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 06. 00

国際調査報告の発送日

13.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 恵

4 P

9164

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 649880, A1 (EASTMAN KODAK CO.) 26. 4月. 1995 (26. 04. 95) &JP, 7-169091, A	1-13
A	US, 4521506, A (AGFA-GEVAERT A. G.) 4. 6月. 1985 (04. 06. 85) &JP, 60-11558, A	1-13
PA	US, 5980622, A (HEWLETT-PACKARD COMPANY) 9. 11月. 1999 (09. 11. 99) &JP, 11-140367, A &EP, 902064, A1	1-13

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1-13 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求の範囲1に記載された化合物は、ジアゾ基の一方に、環構造中に窒素原子を有する環を、他の一方に、環を構成する炭素原子に酸素原子が結合した構造を共有するものであるが、その構造の大きな部分を占める、二つの環構造については、芳香環と記載されているのみで、これに含まれるものが明確でない。(最終頁に続葉あり)
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(第 I 欄の続き)

また、明細書に具体的に示された化合物は、請求の範囲 1 に記載された化合物の一般式 (a 1) で示されるもののみであり、この他のものが同様に機能することが、明細書の記載により十分に裏付けられているとは認められない。

したがって、本国際調査報告においては、請求の範囲 1 に記載された化合物の化合物の一般式 (a 1) で示されるものであって、Y1、Y2を含む環が、請求の範囲 4 に記載されたようなものであり、1) X1を含む環構造が、フェナントレン環または、ナフタレン環であるもの、および 2) (置換) アミノ基を有するベンゼン環であるもの限定して、先行技術文献調査を行った。

請求の範囲 2 - 13 についても、同様である。